

Über die Elektronendynamik an helium- und graphenbedeckten Metalloberflächen



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Dipl.-Phys.
Nico Armbrust
aus Bad Wildungen

Universitätsstadt Marburg, 2012

Eingereicht am:	10.08.2012
Als Dissertation angenommen am:	10.09.2012
Tag der mündliche Prüfung:	20.09.2012
Erstgutachter:	Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Höfer
Zweitgutachter:	Prof. Dr. rer. nat. Wolfram Heimbrod
Hochschulkennziffer:	1180

ARMBRUST, Nico:

Über die Elektronendynamik an helium- und graphenbedeckten Metalloberflächen,
Philipps-Universität Marburg, Dissertation, 2012

Textsatz durch den Autor mit L^AT_EX

FÜR DOMINIQUE

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit stellt eine experimentelle Studie zur Dynamik von Elektronen in Bildpotentialzuständen und in Grenzflächenzuständen an adsorbatbedeckten Metalloberflächen mittels zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie (2PPE) dar. Dabei wurden zwei komplementäre Modellsysteme untersucht: Zum einen ein dünner Heliumfilm auf einem Cu(111)-Substrat, da Helium aufgrund seiner geringen Polarisierbarkeit und der besonders negativen Elektronenaffinität ein ideales Modell einer isolierenden homogenen dielektrischen Kontinuum darstellt. Zum anderen eine Graphenschicht auf einem Ru(0001)-Substrat. Graphen weist im Gegensatz zu Helium eine sehr hohe Polarisierbarkeit entlang der Schicht auf und besitzt an sich Serien von stark gebundenen Bildpotentialzuständen. Zudem lässt sich am kombinierten System der Einfluss der periodischen Korrugation der Graphenschicht auf die elektronische Struktur an der Oberfläche untersuchen.

Für die Untersuchung der Dynamik der Elektronen in Bildpotentialzuständen an der heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche wurden die besonderen experimentellen Herausforderungen, die in der Kombination dieses Tieftemperaturexperimentes im Ultrahochvakuum mit der Laserspektroskopie bestehen, erfolgreich bewältigt. So kann ein wohlgeordneter Heliumfilm mit einer Bedeckung von einer Monolage auf dem Cu(111)-Substrat präpariert werden. Es zeigt sich, dass die Bindungsenergien der unbesetzten Bildpotentialzustände $n = 1$ und $n = 2$ dadurch im Vergleich zur sauberen Cu(111)-Oberfläche in erheblichem Maße reduziert werden. So verringert sich die des ($n = 1$)-Zustands um 50 % und die des ($n = 2$)-Zustands um 30 %. Ursache hierfür ist die starke Entkopplung der Bildpotentialzustände von der Metalloberfläche. In Kombination mit der äußerst geringen Polarisierbarkeit des Heliums begründet sie sich vor allem in der hohen Barriere, die der Heliumfilm für die Bildpotentialzustände aufgrund der negativen Elektronenaffinität darstellt. Der vergrößerte Abstand zum Metallsubstrat führt damit zur Reduzierung der Bindungsenergien. Dadurch entartet der ($n = 1$)-Zustand mit dem Leitungsband des Metalls und wird ebenso wie die höheren Zustände $n = 2, 3, \dots$ zur Bildpotentialresonanz. Die energetische Anhebung des teilweise besetzte Shockley-Oberflächenzustand der Cu(111)-Oberfläche gegenüber dem Fermi-niveau durch den Einfluss des Heliumfilms erweist sich erwartungsgemäß als relativ gering. Weiterhin lässt sich ein bemerkenswert starker Anstieg der Lebensdauer des ($n = 1$)-Zustands um eine Größenordnung verzeichnen. Die Lebensdauer des ($n = 2$)-Zustands erhöht sich um das Zweieinhalbfache. Dies liegt zum

einen darin begründet, dass mit der Entkopplung eine Verringerung der Wechselwirkung der Elektronen in den Bildpotentialzuständen mit Metallelektronen einher geht, was die inelastische Zerfallsrate reduziert. Der wesentliche Einfluss auf die Lebensdauer der Bildpotentialresonanzen liegt aber besonders in der Unterdrückung des Zerfalls über elastischen Elektronentransfer ins Metall. Diese Ergebnisse werden mit Rechnungen auf der Basis eindimensionaler Modellpotentiale verglichen, die den Heliumfilm als Tunnelbarriere oder als dielektrisches Kontinuum modellieren. Damit kann der Trend der Bindungsenergien quantitativ gut wiedergegeben werden. Die Änderung der Lebensdauern lässt sich aber nicht zufriedenstellend erklären. Hier könnte ein detaillierteres Modellpotential eine genauere quantitative Beschreibung liefern.

Graphen weist auf der Ru(0001)-Oberfläche eine Moiré-Überstruktur mit einer enormen periodischen Höhenmodulation von 1.5 Å zwischen den sich ausbildenden „Hügeln“ und „Tälern“ auf. An dieser Oberfläche werden die ersten beiden unbesetzten Bildpotentialzustände $n = 1$ und $n = 2$ experimentell ermittelt. Sie weisen im Vergleich zur sauberen Ru(0001)-Oberfläche geringere Bindungsenergien und etwas längere Lebensdauern auf, was darauf hindeutet, dass sie durch die Graphenschicht leicht entkoppelt werden. Mit einer effektiven Masse nahe der eines freien Elektrons lassen sie sich lateral den eher miteinander verbundenen Tälern zuordnen. Zusätzlich wird ein weiterer Bildpotentialzustand $n = 1'$ beobachtet, der mit den anderen Zuständen keine gemeinsame Rydberg-artige Serie bildet. Er besitzt eine doppelt so große Bindungsenergie als der ($n = 1$)-Zustand und eine etwas kürzere Lebensdauer. Er kann den Bereichen der Hügel zugeordnet werden und besitzt dort aufgrund des größeren Abstands des Graphens zum Substrat einen deutlichen Anteil seiner Wahrscheinlichkeitsdichte unterhalb der Graphenschicht. Die Nähe zum Metall erklärt den Trend seiner Bindungsenergie und Lebensdauer, die der sauberen Ru(0001)-Oberfläche entspricht. Die deutlich flachere Dispersion des ($n = 1'$)-Zustands zeigt auch, dass er in den Bereichen der Hügel lateral lokalisiert ist. Außerdem werden zwei weitere unbesetzte Zustände S' und S 0.91 bzw. 2.58 eV oberhalb des Ferminiveaus beobachtet, deren Dispersionen der eines freien Elektrons ähnelt. Sie haben beide ihren Ursprung in der unbesetzten Shockley-artigen Oberflächenresonanz der Ru(0001)-Oberfläche. Diese wird im Bereich der Täler energetisch stark angehoben und liegt in der projizierten Bandlücke des Substrats, wo sie durch eine mögliche Hybridisierung mit dem ersten Bildpotentialzustand den Grenzflächenzustand S ausbildet. Der Trend dieser Anhebung steht im Einklang mit Adsorbatschichten anderer polyzyklischer organischer Moleküle. Zur Modellierung des Systems wurden Rechnungen in einem speziell dafür entwickelten eindimensionalen Modellpotential durchgeführt, dass die Hügel und Täler über die unterschiedlichen Abstände der Graphenschicht zum Substrat beschreibt. Die Ergebnisse bestätigen die experimentellen Ergebnisse qualitativ sehr gut und ergeben auch für die Bindungsenergien eine zufriedenstellende quantitative Übereinstimmung. Eine Beschreibung im Rahmen der Vielteilchentheorie könnte dazu beitragen, auch die Lebensdauern in diesem Modell quantitativ zu reproduzieren.

Abstract

The present thesis represents an experimental study of the dynamics of electrons in image-potential states and in interfacial states at adsorbate covered metal surfaces by means of time-resolved two-photon photoemission (2PPE) spectroscopy. Two complementary model systems have been explored: On the one hand, a thin film of helium on a Cu(111) surface. Helium represents an ideal model for an insulating homogenous dielectric continuum because of its very low polarizability and its strong negative electron affinity. On the other hand, a graphene monolayer on top of a Ru(0001) substrate. Graphene exhibits a very high polarizability along the surface plane and gives rise to strongly bound series of image-potential states on its own. Moreover, the influence of a periodic corrugation of the graphene layer on the electronic structure at the combined system can be studied.

The experimental investigation of the dynamics of electrons in image-potential states at the helium covered Cu(111) surface masters the challenges of combining this low-temperature experiment under ultrahigh vacuum conditions and the laser spectroscopy. It was possible to prepare a well-defined film of helium with a coverage of one monolayer on top of the Cu(111) substrate. It is found that thereby the binding energies of the unoccupied image-potential states $n = 1$ and $n = 2$ are strongly reduced compared to the clean Cu(111) surface. That of the $(n = 1)$ -state is reduced by 50 % and in the case of the $(n = 2)$ -state it decreases by 30 %. The reason for that is the strong decoupling of the image-potential states from the metal surface. It can be understood by the high tunneling barrier for the whole series of image-potential states which is presented by the helium adlayer as a result of the negative electron affinity in combination with the low polarizability of the helium. The increased distance of the states to the metal surface leads to the remarkable decrease of the binding energies. Thus, the $(n = 1)$ -state also becomes an image-potential resonance as the higher states $n = 2, 3, \dots$. As expected, the influence of the helium film results only in a relatively low energetic upshift of the partially occupied Shockley-surface state of the Cu(111) surface relative to the Fermi level. Furthermore, the lifetime of the first image potential state $n = 1$ shows a enormous increase by one order of magnitude. The lifetime of the $(n = 2)$ -state is enhanced by a factor of $2^{1/2}$. The explanation for this is that decoupling of the image-potential states is followed by a lesser interaction with bulk electrons. This reduces the inelastic decay channel. But primarily, the lifetime of the image-potential resonances is governed by the suppression of the decay

by elastic electron transfer into the metal bulk. These results will be compared to calculations using one-dimensional model potentials which describe the film of helium by a tunneling barrier or a dielectric continuum. It will be shown that this can reproduce the trend of the binding energies. But they can not explain the change of the experimental lifetimes satisfactorily. Here, a more detailed model potential could lead quantitatively to a much better description.

At the Ru(0001) surface, graphene forms a moiré superlattice which shows a remarkable periodic height modulation of 1.5 Å. This gives rise to a formation of surface areas with “hills” and “valleys” with different bonding lengths between the carbon atoms and the ruthenium substrate. At this surface, the first two image-potential states $n = 1$ and $n = 2$ can be observed. Compared to the clean Ru(0001) surface they show a lower binding energy and a slightly increased lifetime. This is an indication for a light decoupling effect by the graphene plane. By reason of the effective masses of these states, which are similar to that of a free electron, they are attributed to an almost freely moving series of image-potential states in the rather connected valley areas. Additionally, another image-potential state $n = 1'$ can be observed which does not fit into the Rydberg-like series of the two other states. It exhibits a two times higher binding energy compared to the ($n = 1$)-state and a slightly shorter lifetime. It can be attributed to the hill areas. Due to the larger distance between the graphene and the metal substrate in these areas, the ($n = 1'$)-state exhibits a considerable part of its probability density below the graphene sheet. The vicinity of the metal provokes a higher binding energy and a relatively short lifetime which is comparable to the clean Ru(0001) surface. Its much flatter dispersion is indicative for a stronger lateral location in the hill areas. Furthermore, two unoccupied states S' and S can be observed 0.91 and 2.58 eV above the Fermi level. Their dispersion is close to that of a freely moving electron. Both originate from an unoccupied Shockley-type surface resonance. The low distance between the graphene and the substrate in the valleys causes a strong energetic upshift of this state. Therefore, it appears within the projected bandgap of the Ru(0001) surface forming an interfacial state S due to a possible hybridization with the first image-potential state. The trend of the energetic upshift is in accordance with that of other polycyclic organic molecules. For modeling the system, calculations have been carried out using a specially developed one-dimensional model potential. It basically describes the hills and the valleys on the basis of the different distances of the graphene plane. Qualitatively, the results explain the experimental findings very well. Moreover, the absolute values of the binding energies are reproduced satisfactorily. Taking many-body effects into account could help to reproduce the experimental lifetimes, as well.

Inhaltsverzeichnis

Titel	I
Zusammenfassung	V
Abstract	VII
Inhaltsverzeichnis	XI
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	7
2.1 Elektronische Zustände an Oberflächen	7
2.1.1 Bildpotentialzustände	8
2.1.2 Elektronische Zustände an Metalloberflächen	11
2.1.3 Phasenakkumulationsmodell	14
2.1.4 Lebensdauer von Elektronen in Bildpotentialzuständen	15
2.1.5 Einfluss von Adsorbatschichten auf Bildpotentialzustände	17
2.2 Zeit- und winkelaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission (2PPE)	23
2.2.1 Theoretische Beschreibung des 2PPE-Prozesses	27
2.2.2 Beschreibung des 2PPE-Prozesses mittels Ratengleichungen	29
2.3 Das System Helium auf Kupfer	31
2.3.1 Die saubere Cu(111) Oberfläche	31
2.3.2 Epitaktische Cu(111)-Schichten auf Ru(0001)	33
2.3.3 Die heliumbedeckte Cu(111)-Oberfläche	34
2.4 Das System Graphen auf Ruthenium	37
2.4.1 Die saubere Ru(0001) Oberfläche	37
2.4.2 Graphen	39
Bildpotentialzustände an Graphen	41
2.4.3 Die graphenbedeckte Ru(0001) Oberfläche	43
3. Experiment	47
3.1 Experimenteller Aufbau zur Untersuchung von He/Cu(111)	47
3.1.1 UHV System	48
3.1.2 Probenkühlung	49

3.1.3	Flugzeitspektrometer	52
	Datenaufnahme	53
	Datenauswertung	54
3.1.4	Lasersystem	59
3.1.5	Präparation von Heliumschichten auf Cu(111)	62
	Präparation des Ru(0001)-Einkristalls	62
	Präparation des epitaktischen Cu(111)-Substrats	63
	Präparation der Heliumschichten	63
3.2	Experimenteller Aufbau zur Untersuchung von Graphen/Ru(0001) . .	65
3.2.1	UHV System	65
3.2.2	Elektronenanalysator	67
3.2.3	Lasersystem System	69
3.2.4	Präparation von Graphen auf Ru(0001)	72
	Präparation der sauberen Ru(0001)-Oberfläche	72
	Präparation einer Graphen-Monolage	75
4.	Elektronendynamik an der heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche	79
4.1	Austrittsarbeiten	81
4.2	Spektroskopie	85
4.3	Lebensdauern	88
4.4	Variation der Dichte der Heliumschicht	90
4.5	Diskussion der Ergebnisse	96
4.5.1	Die saubere Cu(111)-Oberfläche	97
4.5.2	Entkopplung der Bildpotentialzustände von der Cu(111)- Oberfläche durch einen dünnen Heliumfilm	99
4.5.3	Modellierung der Ergebnisse mittels eindimensionaler Modellpotentiale	105
4.5.4	Zusammenfassung und Ausblick	109
5.	Elektronendynamik an der graphenbedeckten Ru(0001)-Oberfläche	111
5.1	Austrittsarbeiten	112
5.2	Spektroskopie	114
5.2.1	Photonenenergieabhängigkeit	119
5.2.2	Polarisationsabhängigkeit	121
5.3	Winkelaufgelöste Spektroskopie	122
5.4	Lebensdauern	125
5.5	Diskussion der Ergebnisse	129
5.5.1	Grenzflächenzustände	130
5.5.2	Bildpotentialzustände	133
5.5.3	Modellierung der Bildpotentialzustände an Graphen/Ru(0001) .	137
5.5.4	Zusammenfassung und Ausblick	149

A. PES an Cu(111) und Ru(0001)	151
B. Abschätzung der Aufheizung der Cu(111) Probe durch Laserbeschuss	155
B.1 Kontinuierliches Heizen	155
B.2 Pulsheizen	156
C. Modell zur Beschreibung der Bildpotentialzustände an Graphen/Ru(0001)	159
C.1 Das Metallpotential	160
C.2 Das Graphenpotential	162
C.3 Komposition der Modellpotentiale	165
Literaturverzeichnis	190
Abbildungsverzeichnis	193
Tabellenverzeichnis	195
Liste der Publikationen	197
Wissenschaftlicher Werdegang	199
Danksagung	201

Kapitel 1

Einleitung

Zur Erlangung des grundlegenden Verständnisses bestimmter in der Natur auftretender Phänomene bedient sich die Grundlagenforschung geeigneter, an die Fragestellung angepasster Modellsysteme. Ein aktuelles Themengebiet, welches von besonderem Interesse ist, betrifft die Dynamik von Elektronen an der Grenzfläche zweier verschiedener Medien. So ist das Verständnis von Elektronentransferprozessen durch diese Grenzflächen besonders wichtig, da sie zum Beispiel bei Halbleiterbauelementen oder in katalytischen chemischen Reaktionen an Oberflächen eine wichtige Rolle spielen. Ein prädestiniertes Modellsystem für die Untersuchung der Elektronendynamik an diesen Grenzflächen stellen Elektronen in Bildpotentialzuständen dar.

Diese Klasse von normalerweise unbesetzten elektronischen Zuständen tritt an der Grenzfläche zweier polarisierbarer Medien auf und somit insbesondere auch an der Oberfläche eines Festkörpers. Elektronen nahe der Oberfläche induzieren an dieser eine Polarisation, die Ursache einer attraktiven Wechselwirkung ist. Stellt der Festkörper eine Barriere für diese Elektronen dar, so können sich dort gebundene Zustände – die sogenannten Bildpotentialzustände – ausbilden, welche in Analogie zum Wasserstoffatom als Rydberg-artige Serie beschrieben werden können. Sie sind senkrecht zur Oberfläche gebunden und konvergieren energetisch gegen das Vakuumniveau, können sich aber wegen der Translationsinvarianz der Oberfläche quasi frei entlang dieser bewegen. Aufgrund ihrer hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeit vor der Oberfläche ist die Wechselwirkung mit den Elektronen des Festkörpers vergleichsweise gering. Dadurch zerfallen Elektronen, die in diese Zustände angeregt werden, nur sehr langsam, sodass ihre Zerfallsdynamik, die sich auf Zeitskalen von einigen zehn Femtosekunden abspielt [1], für physikalische Untersuchungen experimentell zugänglich wird. Auf diesem Gebiet hat sich besonders die experimentelle Methode der zeitaufgelösten Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie etablieren können. Mit ihr ist es möglich, einen zunächst unbesetzten Zustand durch einen Laserimpuls mit Elektronen zu besetzen und diesen dann mit einem weiteren Laserimpuls auszulesen. Dabei kann die zeitliche Abfolge der ultrakurzen Laserimpulse präzise variiert werden, wodurch sich die Zerfallsdynamik gezielt untersuchen lässt.

Der erste experimentelle Hinweis auf die Existenz der Bildpotentialzustände wurde Mitte der sechziger Jahre an der Oberfläche von flüssigem Helium gefunden, als fest-

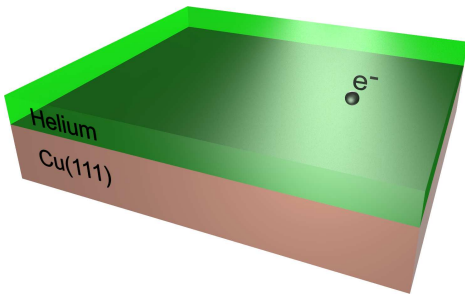


Abb. 1.1: Ein Elektron an der Oberfläche eines dünnen Heliumfilms auf einem Cu(111)-Metallsubstrat.

gestellt wurde, dass diese eine Barriere für niederenergetische Elektronen darstellt, die dort auf einer Zeitskala von mehreren Minuten gespeichert werden konnten [2]. Wenig später wurde erkannt, dass diese Elektronen in Bildpotentialzuständen vor der Oberfläche gefangen sind [3–5]. Aufgrund der äußerst geringen Polarisierbarkeit des Heliums besitzen sie lediglich eine Bindungsenergie von etwa einem Millielektronenvolt. Der erste konkrete Nachweis wurde Mitte der siebziger Jahre durch Absorption von Mikrowellenstrahlung an der Oberfläche von flüssigem Helium erbracht [6]. Für die Studien vieler interessanter physikali-

scher Phänomene sind aber höhere Bindungsenergien der Bildpotentialzustände notwendig. Deshalb wurde schon früh vorgeschlagen, die Bindungsenergie zu erhöhen, indem man dünne Heliumfilme auf die sehr gut polarisierbaren Metalloberflächen aufbringt (siehe Abbildung 1.1). Dadurch konnten Ende der siebziger Jahre an der Oberfläche eines solchen Systems beispielsweise Hinweise auf die sogenannte Wigner-Kristallisation gefunden werden, bei der Elektronen aufgrund der gegenseitigen Abstoßung in einem regelmäßigen Gitter lokalisiert werden [7–9]. Bisher wurden aber nur relativ undefinierte Dicken von Heliumfilmen auf polykristallinen Metalloberflächen zur Untersuchung herangezogen. Somit ist ein spektroskopischer Zugang zu Elektronen an der Oberfläche wohlgeordneter, atomar dicker Heliumfilme auf wohldefinierten einkristallinen Metalloberflächen von großem wissenschaftlichen Interesse. Allerdings sind zur Präparation solcher Heliumfilme Substrattemperaturen von nur etwa einem Kelvin und Ultrahochvakuumbedingungen erforderlich, die in Kombination mit spektroskopischen Methoden besondere Herausforderungen an die experimentelle Umsetzung darstellen.

Zusehends rückten daneben auch immer mehr die Bildpotentialzustände an sauberen Metalloberflächen ins Zentrum des Interesses [10]. Anfängliche Nachweise gelangen hier mit inverser Photoemission [11, 12]. Gerade in den letzten Jahren haben Experimente mittels zeit- und winkelaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission an einer Vielzahl von Metalloberflächen [13–20] und die Entwicklungen von theoretischen Modellen [1] erheblich zum Verständnis der Bildpotentialzustände und deren Zerfallsprozessen beigetragen.

Für eine weitreichende Untersuchung der Elektronendynamik an Oberflächen ist es wünschenswert, den Zerfall auch gezielt kontrollieren zu können. Dies ist möglich, indem man die Bildpotentialzustände durch isolierende Adsorbatschichten von der Metalloberfläche entkoppelt. Dabei ist es von Vorteil, zunächst von einer möglichst einfachen homogenen dielektrischen Adsorbatschicht auszugehen. Aufgrund ihrer einfachen elektronischen Struktur und der nur sehr schwachen Van-der-Waals-Bindung

zum Metallsubstrat wird solch eine Schicht am besten durch dünne wohlgeordnete Edelgasadsorbatlagen repräsentiert. Es zeigt sich, dass die große Volumenbandlücke der Edelgase als repulsive Barriere für die Bildpotentialzustände wirken kann. Die dadurch verursachte Entkopplung führt zu einer Reduzierung der Wechselwirkung der Elektronen in den Bildpotentialzuständen mit Metallelektronen, die in einer Erhöhung der Lebensdauer resultiert. Für den Grad der Entkopplung ist eine möglichst geringe Polarisierbarkeit des Edelgases und vor allem die Höhe der Barriere entscheidend. Letztere kann durch die Elektronenaffinität EA ausgedrückt werden. Ist sie negativ, wie bei Argon ($EA_{\text{Ar}} = -0.25$ eV [21]) oder Neon ($EA_{\text{Ne}} = -1.3$ eV [22]), so liegt das Leitungsbandminimum des Edelgases oberhalb des Vakuumniveaus. Das bedeutet, dass die Edelgasschicht für die gesamte Serie der Bildpotentialzustände eine Barriere darstellt. So zeigt sich, dass auf der Cu(100)-Oberfläche die Entkopplung systematisch mit sinkender Elektronenaffinität steigt. Daher wächst die Lebensdauer des ersten Bildpotentialzustands durch Adsorption einer Monolage Argon von 40 auf 120 fs [23] an und kann durch eine Monolage Neon sogar bis auf 300 fs [24, 25] erhöht werden. In diesem Zusammenhang stellen aber gerade wohlgeordnete Heliumfilme auf Metalloberflächen das ultimative System dar: Sie weisen eine besonders stark negative Elektronenaffinität von $EA_{\text{He}} = -1.73$ eV (vgl. Abschnitt 2.3.3) auf, und als leichtestes der Edelgase besitzt Helium zudem eine äußerst geringe Polarisierbarkeit. Daher ist hier eine besonders starke Entkopplung der Bildpotentialzustände zu erwarten. Somit stellen auch in dieser Hinsicht die Bildpotentialzustände an wohlgeordneten Heliumfilmen auf Metalloberflächen einen besonders interessanten Untersuchungsgegenstand dar. Wegen der besonderen experimentellen Anforderungen stand aber eine genaue Untersuchung der Elektronendynamik an diesem System bislang noch aus. Deshalb befasst sich der erste Teil der vorliegenden Arbeit mit der gezielten experimentellen Untersuchung der Elektronendynamik an einem atomar dicken Heliumfilm auf einem wohldefinierten Kupfersubstrat (Cu(111)).

Neben diesem klassischen Modellsystem zeigt sich, dass der Untersuchung der Elektronendynamik auch an Grenzflächen aktueller Systeme mit hohem Anwendungsbezug eine besondere Wichtigkeit beizumessen ist. So zeichnet sich gerade in der Entwicklung elektronischer Bauelemente ab, dass das grundlegende Verständnis der Ladungstransferprozesse durch die Grenzfläche zwischen Metall und einem Halbleiter von entscheidender Bedeutung ist:

Bereits 1927 wurde von Lilienfeld in einem Patent über einen „Mechanismus zur Kontrolle eines elektrischen Stroms“ die erste Beschreibung der Funktionsweise eines Transistors publiziert [26]. Nachdem Shockley, Bardeen und Brattain 1948 erstmals einen Transistor auf Basis eines Germaniumkristalls realisieren konnten [27], wofür sie 1956 mit dem Nobelpreis in Physik ausgezeichnet wurden, war damit prinzipiell der Weg für die Entwicklung der Mikroelektronik geebnet. Nach dem rasanten Fortschritt, welcher in den letzten Jahrzehnten besonders durch die voranschreitende Miniaturisierung der hauptsächlich auf Silizium basierenden Halbleiterelektronik gemacht wurde,

liegt die Hoffnung zur Erzielung immer höherer Taktraten auf einer neuen Klasse von elektronischen Bauelementen. Diese besteht auf der Basis von Graphen, einer nur eine Atomlage dicken Schicht aus Kohlenstoff in einer Bienenwabenstruktur. Sie weist eine erstaunlich hohe Ladungsträgermobilität selbst bei Raumtemperatur auf [28]. Graphenschichten konnten zwar schon seit den siebziger Jahren gezielt auf Metalloberflächen präpariert werden [29], deren besondere elektronischen Eigenschaften wurden aber erst durch die Erzeugung großflächiger quasi freistehender Proben experimentell zugänglich [30, 31]. Für ihre Pionierarbeit auf diesem Gebiet wurden Geim und Novoselov 2010 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Inzwischen konnten auch erste Erfolge in der Realisierung graphenbasierter Transistoren und integrierter Schaltkreise erzielt werden [32–39]. Von entscheidender Bedeutung für die Qualität der Bauelemente ist dabei aber immer der Transfer von Ladungsträgern durch die Grenzflächen zwischen dem Graphen und Metallelektroden, wie aktuelle Untersuchungen zeigen [40, 41].

Ein besonders interessantes System stellt dabei eine Graphenschicht auf einem Rutheniumsubstrat (Ru(0001)) dar, da das Graphen aufgrund einer sehr starken Wechselwirkung mit dem Metall in einem hohen Maße „gewellt“ ist, wie die Abbildung 1.2 zeigt. Somit wird die Translationsinvarianz entlang der Oberfläche durch die periodische Abfolge der sich ausbildenden „Hügel“ und „Täler“ gestört. Das hat erwartungsgemäß erheblichen Einfluss auf die Bildpotentialzustände, die sich sonst frei entlang der Oberfläche bewegen können. Zudem stellt die Graphenschicht wegen ihrer besonders hohen Polarisierbarkeit entlang der Schicht einen zu den Heliumfilmen komplementären Fall dar. An der Ru(0001)-Oberfläche existiert aber auch eine Shockley-artige Oberflächenresonanz, die durch den Einfluss des Graphens, besonders durch seine geringe Adsorptionshöhe in den Tälern, energetisch stark angehoben wird und einen neuen Grenzflächenzustand ausbildet. Zwar konnten aktuelle Experimente eine grobe Zuordnung der elektronischen Zustände an Graphen/Ru(0001) ermitteln, jedoch blieb die Zerfallsdynamik der Elektronen in diesen Zuständen bis jetzt völlig im Dunkeln [42, 43]. Darum befasst sich der zweite Teil der vorliegenden Arbeit mit der Untersuchung der Elektronendynamik von Bildpotentialzuständen und Grenzflächenzuständen an diesem System.

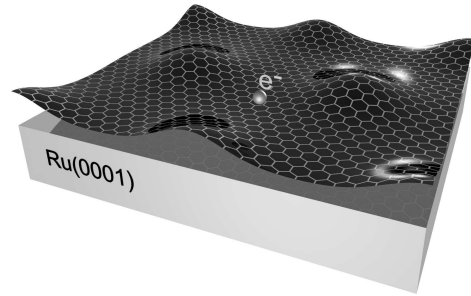


Abb. 1.2: Ein Elektron an der Oberfläche einer Graphenschicht auf einem Ru(0001)-Substrat

Gliederung der Arbeit: Zunächst werden in Kapitel 2 die physikalischen Grundlagen der elektronischen Zustände an Oberflächen und deren Dynamik dargelegt. Dabei wird insbesondere der Einfluss von Adsorbatschichten auf die Oberflächenzustände an Metallsubstraten diskutiert, was im Hinblick auf das Verständnis der Elektronendynamik sowohl an Heliumfilmen auf der Cu(111)-Oberfläche als auch an Graphenschichten auf der Ru(0001)-Oberfläche notwendig ist. Zudem wird die experimentelle Technik der zeit- und winkelaufgelösten Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie dort eingeführt. Eine detaillierte Beschreibung der experimentellen Aufbauten, die für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kamen, findet sich in Kapitel 3. Die Ergebnisse der Untersuchungen der Energien und Lebensdauern der Bildpotentialzustände auf He/Cu(111) werden in Kapitel 4 vorgestellt und diskutiert. Sie werden dazu auch mit Rechnungen verglichen, die auf der Basis eindimensionaler Modellpotentiale durchgeführt wurden. Es schließt sich in Kapitel 5 die Darlegung und Diskussion der Ergebnisse an, die in den Untersuchungen der Elektronendynamik von Bildpotentialzuständen und Grenzflächenzuständen an Graphen/Ru(0001) gewonnen werden konnten. Zu deren Modellierung wurde im Rahmen dieser Arbeit eigens ein eindimensionales Modellpotential entwickelt. Die Ergebnisse der Rechnungen werden in die Diskussion einbezogen.

In Anlehnung an die englischsprachige Fachliteratur sind die Abbildungen dieser Arbeit in englischer Sprache gehalten. Ebenso sind Formeln und Zahlenwerte dem Englischen angepasst, sodass als Dezimaltrennzeichen stets ein Punkt (.) verwendet wird.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen vorgestellt, die für das Verständnis des Forschungsgegenstands dieser Arbeit sowie der experimentellen Methodik notwendig sind. Eingangs werden Bildpotentialzustände und kristallinduzierte Oberflächenzustände zunächst im Allgemeinen und daraufhin im Besonderen an der Oberfläche von Metallen eingeführt und der Einfluss von Adsorbaten auf deren Bindungsenergie und Zerfallsdynamik erörtert. Im weiteren Verlauf wird die zur Untersuchung der Bildpotentialzustände eingesetzte experimentelle Technik der zeit- und winkelaufgelösten Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie vorgestellt. Abschließend werden die untersuchten Systeme der heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche und der graphenbedeckten Ru(0001)-Oberfläche im Detail beleuchtet und jeweils der aktuelle Stand der Forschung dargelegt.

2.1 Elektronische Zustände an Oberflächen

An der Oberfläche von Festkörpern tritt durch den Übergang zum Vakuum hin eine besonderer Klasse von elektronischen Zuständen auf, die wegen ihrer erhöhten Aufenthaltswahrscheinlichkeit an dieser Oberflächenzustände genannt werden. Einerseits kann ein Elektron vor der Oberfläche eine Polarisierung an dieser hervorrufen, die Ursache für eine attraktive Wechselwirkung ist. Dadurch kommt es zur Ausbildung der Klasse der normalerweise unbesetzten Bildpotentialzustände, die in Abschnitt 2.1.1 im Allgemeinen vorgestellt werden. Im darauf folgenden Abschnitt 2.1.2 werden dann die Besonderheiten von Bildpotentialzuständen, die auch als barriereinduzierte Zustände bezeichnet werden, an der Oberfläche von Metallfestkörpern besprochen. Andererseits führt bereits der Bruch der Symmetrie an der Oberfläche alleine zum Auftreten der sogenannten kristallinduzierten Oberflächenzustände, auf die gesondert eingegangen wird. Diese werden anschließend in Abschnitt 2.1.3 dann etwas detaillierter im Rahmen des Phasenakkumulationsmodells hergeleitet. Dabei wird auch die Einteilung der Oberflächenzustände in barriere- und kristallinduzierte noch verständlicher werden. Die für die Betrachtung der Ladungsträgerdynamik notwendigen Grundlagen werden in Abschnitt 2.1.4 vorgestellt, indem dort die Mechanismen, die für den Zerfall der Population der Bildpotentialzustände verantwortlich sind, näher beleuchtet wer-

den. Abschließend wird in Abschnitt 2.1.5 erläutert, welchen Einfluss wohlgeordnete Adsorbatschichten auf der Metalloberfläche auf die Eigenschaften der Oberflächenzustände ausüben. Dazu werden auch Modellbeschreibungen vorgestellt, die sich zur Modellierung solcher System etabliert haben.

2.1.1 Bildpotentialzustände

Ein Atom kann durch ein externes elektrisches Feld eine Deformation seiner Elektronenhülle relativ zum Kern erfahren, was eine Polarisierung erzeugt. Solch ein Feld kann z.B. durch eine Ladung eines Elektrons hervorgerufen werden, welches sich im Abstand r zum Atom befindet. Die Polarisierung führt für große Abstände zu einer attraktiven Wechselwirkung, deren Potential der atomaren Polarisierbarkeit α proportional ist und mit r^{-4} abfällt [44]. Weist das Atome eine geschlossene Elektronenhülle auf, wie es für die Edelgase der Fall ist, so wirkt auf das Elektron für kleine Abstände zum Atom eine starke Paulirepulsion, was dort zu einem steilen Anstieg des Potentials führt. Der qualitative Verlauf des Potentials ist in Abbildung 2.1 (a) am Beispiel von Helium dargestellt.

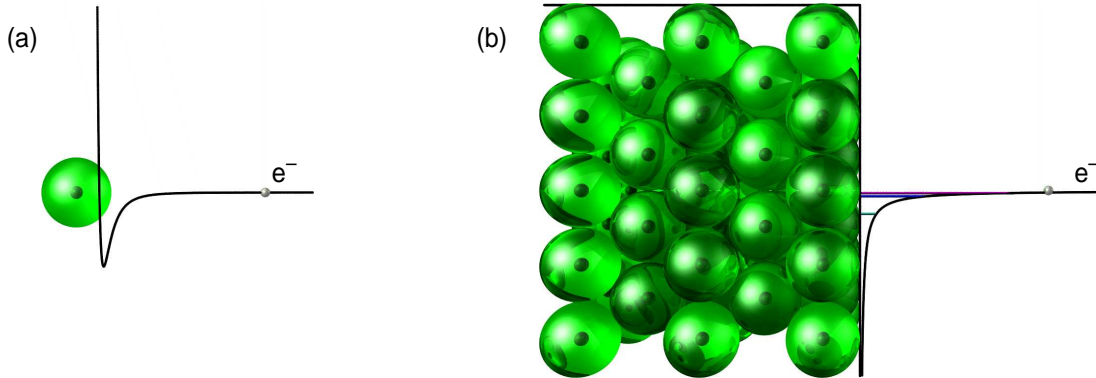


Abb. 2.1: (a) Verlauf des Potentials, welches ein Elektron in der Nähe eines Heliumatoms „verspürt“. (b) An einem Heliumkristall führt die Polarisierung des Festkörpers zur Ausbildung eines Bildpotentials. Das Elektron wird durch eine hohe Potentialbarriere am Eindringen in die Heliumschicht gehindert. Es kommt zur Ausbildung von Bildpotentialzuständen (horizontale Linien)

Befindet sich das Elektron in der Nähe der Oberfläche eines Festkörpers, so führt die Summe der Polarisierungen der einzelnen Atome zu einer attraktiven Kraft [45]

$$F(z) = \left(\frac{e}{2z} \right)^2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1(\varepsilon_2 + \varepsilon_1)}. \quad (2.1)$$

Dabei wird die Polarisierbarkeit des Festkörpers durch die makroskopische Dielektrizitätskonstante ε_2 beschrieben. ε_1 ist die Dielektrizitätskonstante des Mediums oberhalb

der Oberfläche, die für den Fall des Vakuums gleich 1 zu setzen ist. Vereinfachend wird im Folgenden deshalb $\varepsilon_2 = \varepsilon$ geschrieben. Da sich alle Kräfte parallel zur Oberfläche aus Symmetriegründen aufheben, hängt die Wechselwirkung lediglich vom Abstand z senkrecht zur Oberfläche ab und das Elektron kann sich frei entlang dieser bewegen. Formal lässt sich das Problem durch eine Bildladung mit einer dem Elektron entgegengesetzter Polarität beschreiben, welche sich im Abstand $-z$ von der Oberfläche befindet. Das damit verknüpfte Potential der Form

$$V(z) = -\frac{Ze^2}{z} \quad (2.2)$$

wird deswegen als Bildpotential bezeichnet, wobei Z die Rolle einer effektive Kernladungszahl einnimmt:

$$Z = \frac{1}{4} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \quad (2.3)$$

Die leichteren Edelgase wie Argon, Neon und Helium besitzen eine negative Elektronenaffinität $EA = E_{\text{vac}} - E_{\text{CBM}}$, was bedeutet, dass der Boden ihres Leitungsbandes E_{CBM} oberhalb des Vakuumniveaus E_{vac} liegt. So bildet sich an der Oberfläche dieser Edelgase für Elektronen eine repulsiven Barriere [2]. Abbildung 2.1 (b) zeigt den Verlauf des Potentials an der Oberfläche eines Heliumkristalls. Die Form des Potentials führt zu elektronischen Zuständen – den Bildpotentialzuständen –, in denen Elektronen vor der Oberfläche des Festkörpers gebunden sind. Die Existenz dieser Klasse von normalerweise unbesetzten elektronischen Zuständen wurde bereits Ende der sechziger Jahre von Cole und Cohen [3, 4] und Shikin [5] vorhergesagt. Sie konnte wenig später durch Grimes und Brown mittels Absorption von Mikrowellenstrahlung an der Oberfläche von flüssigem Helium experimentell nachgewiesen werden [6]. Die Ursache der Absorption bestand dabei in der Anregung von Übergängen zwischen den einzelnen Bildpotentialzuständen.

Die formale Ähnlichkeit der Schrödingergleichung für ein Elektron im Bildpotential zu der des Radialteils des Wasserstoffatoms [3] erlaubt es, für das Wasserstoffatom bekannte Zusammenhänge zu übernehmen. Somit lassen sich die Eigenzustände

$$\psi_{n,\mathbf{k}_{\parallel}}(z, \mathbf{r}_{\parallel}) \propto e^{i\mathbf{k}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel}} \times z R_n^{l=0}(zZ) \quad \text{für } z > 0 \quad (2.4)$$

senkrecht zur Oberfläche durch den Radialteil R_n^l der Wasserstoffwellenfunktion beschreiben, bei dem die Drehimpulsquantenzahl wegen der Translationsinvarianz der Oberfläche $l = 0$ ist. Entlang der Oberfläche (am Ort \mathbf{r}_{\parallel}) verhält sich das Elektron wie eine Ebene Welle mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_{\parallel} , das durch den ersten Term in Gleichung 2.4 beschrieben wird. Ebenso lassen sich die Energieeigenwerte der Bildpotentialzustände

$$E_n = E_{\text{vac}} - \frac{Z^2 Ry}{(n+a)^2} \quad (2.5)$$

für $k_{\parallel} = 0$ als unendliche Rydberg-artige Serie ausdrücken, welche mit steigender Quantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$ gegen das Vakuumniveau konvergiert. Da sie relativ zum Vakuumniveau gebunden sind, sind die Energien negativ. Die Bindungsenergien $E_B = -(E_n - E_{\text{vac}})$ werden entsprechend positiv definiert. Die Rydbergkonstante ist über

$$Ry = \frac{m_e c^2 \alpha^2}{2} = 13.6 \text{ eV} \quad (2.6)$$

definiert. m_e bezeichnet die Ruhemasse des freien Elektrons, c die Vakuumlichtgeschwindigkeit und α die Feinstrukturkonstante. Der Parameter a in Gleichung 2.5 ist der sogenannte Quantendefekt, welcher in Abschnitt 2.1.2 genauer erläutert wird. Aus der Analogie zum Wasserstoffatom lassen sich weitere Eigenschaften der Bildpotentialzustände adaptieren. So liegt das Maximum z_n der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi_n(z)|^2$ bei [46]

$$z_n = \frac{a_0}{Z m_{\text{eff}}} \times (n + a)^2 . \quad (2.7)$$

Die Streckung des Bohrschen Radius $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ um den Faktor $(Z m_{\text{eff}})^{-1}$ macht deutlich, dass die Ausdehnung der Wellenfunktion wesentlich größer als im Wasserstoffatom ist, da $Z < 1$ gilt und die Abweichung m_{eff} (effektiver Masse-Faktor) von der freien Elektronenmasse nahe bei eins liegt. Da die Form der Wellenfunktion nahe der Oberfläche unabhängig von n ist, kann gezeigt werden, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte für kleine Abstände $z \approx 0$ von der Oberfläche mit

$$|\psi_n(z \approx 0)|^2 dz \propto \frac{Z^2 m_{\text{eff}}}{(n + a)^3} \quad (2.8)$$

skaliert [46].

Nach obigen Überlegungen erhält man wegen der geringen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 1.0555$ [47] von flüssigem Helium für den ersten Bildpotentialzustand lediglich eine Energie [3, 5] von

$$E_1 - E_{\text{vac}} \approx -1 \dots -3 \text{ meV} . \quad (2.9)$$

Darum wurde schon früh vorgeschlagen, die Bindungsenergie der Bildpotentialzustände zu erhöhen, indem man nur dünne Heliumfilme auf ein wesentlich stärker polarisierbares Metallsubstrat aufbringt [48]. Im Hinblick darauf werden deshalb im nächsten Abschnitt zunächst Bildpotentialzustände an reinen Metalloberflächen vorgestellt. Im Folgenden werden diese Betrachtungen dann auf das System von auf Metallsubstraten aufgetragenen Edelgasfilmen erweitert.

2.1.2 Elektronische Zustände an Metalloberflächen

Bildpotentialzustände: Aufgrund der hohen Polarisierbarkeit von Metallen schirmen diese ein zusätzliches Elektron im Vakuum sehr effektiv ab und machen gerade hier die Ausbildung von Bildpotentialzuständen mit relative großen Bindungsenergien möglich. Diese wurden auch Ende der siebziger Jahre von Echenique und Pendry [10] vorhergesagt und erstmals durch Dose *et al.* [11] sowie Straub und Himpsel [12] an den (100)-Oberflächen von Kupfer und Gold mittels inverser Photoemission experimentell bestätigt. Schon kurz darauf gelang Giesen *et al.* durch den Einsatz von Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie (2PPE) der experimentelle Nachweis an den (111)-Oberflächen von Kupfer und Silber [13]. Die Weiterentwicklung dieser Methode hin zur zeitaufgelösten 2PPE [49] führte dann in den folgenden Jahren nicht nur zur Spektroskopie der Bildpotentialzustände an einer Vielzahl von Metalloberflächen [14–18, 20], sondern trug auch systematisch zum Verständnis von Elektronendynamik an Metalloberflächen bei [1, 50], worauf in Abschnitt 2.1.4 noch genauer eingegangen wird.

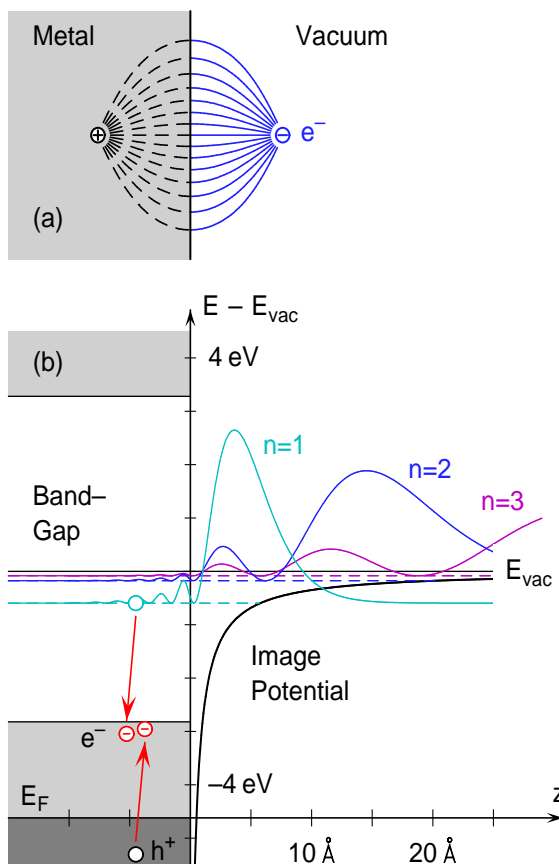


Abb. 2.2: (a) Klassisches Analogon einer Bildladung für ein Elektron im Abstand z von der Metalloberfläche, das am Ort $-z$ eine Bildladung entgegengesetzter Polarität induziert. (b) Aufenthaltswahrscheinlichkeit der ersten drei Bildpotentialzustände $n = 1, 2$ und 3 in Abhängigkeit vom Abstand z von einer Metalloberfläche. Die grauen Flächen stellen schematisch die auf die Oberfläche projizierte Bandstruktur am Beispiel von Cu(100) dar. Der inelastische Zerfall über Elektron-Loch-Paaranregung ist durch rote Pfeile angedeutet.

Ein typische Beispiel stellen die Bildpotentialzustände an der Cu(100)-Oberfläche dar, welche in Abbildung 2.2 gezeigt sind. Das Vakuumniveau und damit die Energien der Bildpotentialzustände liegen bei dieser Oberfläche etwa in der Mitte der

invertierten sp-Bandlücke des Kupfers. Diese stellt für sie eine repulsive Barriere dar, wodurch der Schwerpunkt ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Vakuum lokalisiert ist. Für Metalle ist $\varepsilon \approx \infty$ und Z wird zu $1/4$ wodurch das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ersten Bildpotentialzustands für einen Quantendefekt von $a = 0$ bis auf etwa das vierfache des Bohrschen Radius an die Oberfläche heranrückt. Wie aus Gleichung 2.5 ersichtlich ist, beträgt die maximale Energie in diesem Fall $E_1 - E_{\text{vac}} = -0.85$ eV, also fast drei Größenordnung mehr als im Vergleich zu dem Wert an der Oberfläche von flüssigem Helium (vgl. Gleichung 2.9).

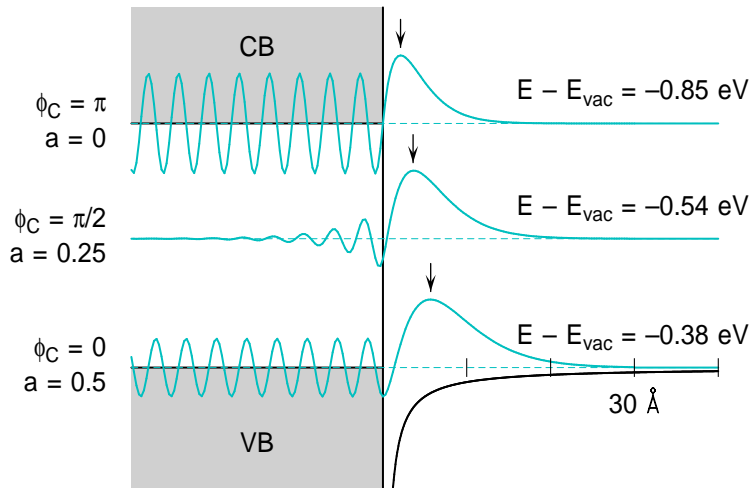


Abb. 2.3: Der Quantendefekt a in Abhängigkeit der Lage des ersten Bildpotentialzustands in der Bandlücke der auf die Oberfläche projizierte Volumenbandstruktur. Zusätzlich sind jeweils die Energien $E - E_{\text{vac}}$ und die kristallinduzierten Phasen ϕ_C gegeben. Die Maxima der Wellenfunktionen in der Vakuumregion sind jeweils durch Pfeile gekennzeichnet.

Der genaue Wert des Abstandes des Maximums der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von der Oberfläche und der Bindungsenergie werden über den Quantendefekt a maßgeblich von der energetischen Lage des Zustands in Relation zu der Bandlücke der Volumenbandstruktur des Festkörpers bestimmt [10, 14, 51, 52]. Für Metalle kann diese recht gut über eine Zwei-Band-Näherung im Modell quasifreier Elektronen (NFE, *Nearly Free Electrons*) [52, 53] wiedergegeben werden. Der Quantendefekt $a = (1 - \phi_C/\pi)/2$ eines Zustandes resultiert aus der Phasen Anpassung der wasserstoffartigen Wellenfunktion im Vakuum an die kristallinduzierte Phase ϕ_C des gitterperiodischen Blochwellenanteils, welcher im verbotenen Bereich der Bandlücke des Festkörpers exponentiell abfällt. Wie Abbildung 2.3 zeigt, variiert der Quantendefekt von $a = 0$ an der Unterkante des Leitungsbandes (CB, *Conduction Band*) bis zu $a = 1/2$ an der Oberkante des Valenzbandes (VB, *Valence Band*). Aber auch die Eindringtiefe der exponentiell gedämpften Blochwellenfunktion hängt stark vom Abstand zu den Bandkanten ab. Befindet sich ein Bildpotentialzustand hingegen nicht in der

Bandlücke, sondern liegt resonant zu einem Volumenband, so wird die Eindringtiefe unendlich groß; man spricht nunmehr von einer Bildpotentialresonanz.

Kristallinduzierte Oberflächenzustände: Da die Bindungsenergie der Bildpotentialzustände im Wesentlichen durch die Form der Oberflächenbarriere, die das Bildpotential darstellt, bestimmt wird, werden diese auch „barriereinduziert“ genannt. Zusätzlich existiert an der Oberfläche, unabhängig von der genauen Form der Oberflächenbarriere, noch eine weitere Klasse von elektronischen Zuständen, die als „kristallinduziert“ (oder auch „intrinsisch“) bezeichnet werden [10]. Sie resultieren lediglich aus der Reduzierung der unendlichen periodischen Fortsetzung des Festkörpers auf eine halbumendliche Beschreibung durch Einführung einer Grenzfläche zum Vakuum hin und dem dortigen Potentialsprung. Zur Beschreibung im eindimensionalen Bild quasifreier Elektronen wird das Potential im Festkörper durch ein Kosinus-förmigen Verlauf

$$V_{\text{met}}(z) = \begin{cases} -\Phi - V_0 + 2V_g \cos(gz) & \text{für } z \leq \frac{d_{\text{met}}}{2} \\ 0 & \text{für } z > \frac{d_{\text{met}}}{2} \end{cases} \quad (2.10)$$

angenähert, dessen Amplitude der doppelten Volumenbandlücke V_g entspricht und um $\Phi + V_0$ gegen das Vakuumniveau abgesenkt ist [46]. Φ ist dabei die Austrittsarbeit des Metalls, d_{met} der Lagenabstand und $g = 2\pi/d_{\text{met}}$ der kleinste Gittervektor im reziproken Raum. Die Oberfläche liegt beim halben Lagenabstand $d_{\text{met}}/2$. Durch Lösen der Schrödingergleichung mit diesem Modellpotential erhält man Zustände, welche in der Bandlücke positioniert sind und deshalb sowohl ins Vakuum ($z > 0$) als auch in den Festkörper ($z < 0$) hinein exponentiell gedämpft sind. Sie werden als *Shockley States* [54] bezeichnet und haben ihre maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit somit an der Oberfläche [55]:

$$\psi(z) \propto \begin{cases} e^{\kappa z} \cos\left(\frac{gz}{2} + \delta\right) & \text{für } z \leq \frac{d_{\text{met}}}{2} \\ e^{-qz} & \text{für } z > \frac{d_{\text{met}}}{2} \end{cases} \quad (2.12)$$

Hierbei ist $\kappa = k - g/2$ der Abstand zum Rand der Brillouinzone, und die Dämpfung $q = \sqrt{V_0 + \Phi - E_{SS}}$ ins Vakuum ist mit der Energie E_{SS} des Zustands verknüpft. Der Kosinus-Term in Gleichung 2.12 resultiert aus dem Blochwellencharakter im Volumen. Durch die Beschreibung im Bild der quasifreien Elektronen trifft diese Beschreibung eher auf die Oberflächen von Metallen mit sp-Bandlücke zu. Der bei den Übergangsmetallen wichtige Einfluss der d-Bänder wird eher durch die Betrachtung der Überlagerung atomarer Orbitale (*Tight-Binding-Model* [56]) berücksichtigt. Dies führt zu elektronischen Zuständen, den sogenannten *Tamm-States* [57], welche ebenfalls stark an der Oberfläche lokalisiert sind. Zudem weisen diese auch einen gewissen Grad von

lateralen Lokalisierung und damit eine flache Dispersion auf, während die Dispersion des Shockley-Zustands ähnlich der eines freien Elektrons ist [58, 59].

2.1.3 Phasenakkumulationsmodell

Schon Mitte der siebziger Jahre wurde von Pendry und Gurman ein theoretischer Ansatz vorgestellt, welcher ein eher generelles Kriterium für die Existenz von Oberflächenzuständen liefert [60]. Danach liegt die Ursache für deren Ausbildung in der Hin- und Herreflexion der Wellenfunktion zwischen der Oberfläche des Kristalls und der Oberflächenbarriere. Diese Beschreibung wurde wenig später von Echenique und Pendry auf die Existenz von Bildpotentialzuständen spezifiziert [10] und durch Smith mit dem Modell quasifreier Elektronen kombiniert [52].

Eine einlaufende Welle ψ^+ wird an der Kristalloberfläche aufgrund einer endlich breiten Bandlücke reflektiert. Die auslaufende Welle ψ^- wird mit der Reflektivität r_C skaliert und erfährt eine Phasenänderung ϕ_C :

$$r_C e^{i\phi_C} \psi^- \quad (2.14)$$

Nach der erneuten Reflexion an der Oberflächenbarriere, welche das Bildpotential mit der Reflektivität r_B darstellt, addiert sich zusätzlich die Phase ϕ_B

$$r_B e^{i\phi_B} r_C e^{i\phi_C} \psi^+ . \quad (2.15)$$

Der Phasenzuwachs, der sich auf dem Hin- und Rückweg zwischen den Barrieren ergibt, wird dabei als in ϕ_C enthalten betrachtet. Nach vielfacher Reflexion erhält man für die Amplitude

$$\frac{1}{1 - r_B r_C e^{i(\phi_B + \phi_C)}} . \quad (2.16)$$

Man erkennt, dass für die Ausbildung eines Zustandes keine Amplitude verloren gehen darf, d.h.

$$r_B = r_C = 1 \quad (2.17)$$

und konstruktive Interferenz

$$\phi_B + \phi_C = 2\pi n \quad (2.18)$$

notwendig ist [61]. Eine Erfüllung letzterer Bedingung macht eine möglichst starke Variation der Phase mit der energetischen Position in der Bandlücke notwendig. Die Phase ϕ_C ist hierbei genau die kristallinduzierte Phase aus Abschnitt 2.1.2, welche von $\phi_C = \pi$ an der Oberkante der Bandlücke zu $\phi_C = 0$ an der Unterkante variiert und somit den Quantendefekt bestimmt. Daraus lässt sich die Klassifikation der Oberflächenzustände aus Abschnitt 2.1.2 allgemeiner formulieren: Ist die Variation von ϕ_C schnell gegenüber der von ϕ_B , so spricht man von kristallinduzierten Oberflächenzuständen, im umgekehrten Fall von barriereinduzierten Oberflächenzuständen [10]. Die

Energieabhängigkeit der Phasenverschiebung an der Oberflächenbarriere ergibt sich in WKB-Näherung [52, 62] zu

$$\frac{\phi_B}{\pi} = \sqrt{\frac{3.4 \text{ eV}}{E_{\text{vac}} - E}} - 1 . \quad (2.19)$$

Mit Gleichung 2.18 und dem Quantendefekt a aus Abschnitt 2.1.2 erhält man schließlich die Energie

$$E_n = E_{\text{vac}} - \frac{0.85 \text{ eV}}{(n + a)^2} \quad (2.20)$$

der Rydbergserie der Bildpotentialzustände.

Für Bildpotentialresonanzen, die nicht in der Bandlücke des Festkörpers liegen, gilt die Forderung aus Gleichung 2.17 nicht mehr. Da ein Elektron vor der Oberfläche in diese elastisch eintreten kann ist $r_C < 1$. Für die Al(111)-Oberfläche konnte aber gezeigt werden, dass als notwendiges Kriterium für die Existenz einer Bildpotentialresonanz lediglich ein Minimum von $1 - r_{BrC}$ in Gleichung 2.16 ausreicht [63].

2.1.4 Lebensdauer von Elektronen in Bildpotentialzuständen

Der in dieser Arbeit verwendete Begriff der Lebensdauer τ eines Elektrons bezeichnet die Zeitkonstante für eine zeitlich exponentielle Abnahme der Besetzung n_{ii} eines elektronischen Zustands $|i\rangle$. Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Bildpotentialzustände weit in die Vakuumregion reichen und nur einen geringen Überlapp mit dem Metall aufweisen, ist die Effizienz von Zerfallsmechanismen im Vergleich zum Metallfestkörper deutlich reduziert. Darum weisen Bildpotentialzustände im allgemeinen eine relativ lange Lebensdauer von typisch größer als 10 fs auf. Nach Gleichung 2.7 verschiebt sich das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Bildpotentialzustände quadratisch mit steigender Quantenzahl n von der Oberfläche weg, und die Amplitude an der Oberfläche fällt nach Gleichung 2.8 mit $(n + a)^{-3}$ ab, weshalb die Lebensdauer für höhere Bildpotentialzustände schnell ansteigt. Die erwartete n^3 -Skalierung der Lebensdauer für große n [10] konnte bis jetzt sowohl für Bildpotentialzustände als auch für Bildpotentialresonanzen experimentell bestätigt werden [19, 64].

Die Zerfallsmechanismen, die für eine endliche Lebensdauer verantwortlich sind, werden durch Wechselwirkungen zwischen den Elektronen in den Bildpotentialzuständen und Elektronen des Festkörpers, sowie Phononen und Defekten der Oberfläche verursacht. Die Zerfallsrate $\Gamma = \tau^{-1}$ setzt sich im einfachsten Fall entsprechend aus den Anteilen der einzelnen Wechselwirkungen additiv zusammen [65]:

$$\Gamma = \Gamma_{ee} + \Gamma_{ee}^{\text{le}} + \Gamma_{ep} + \Gamma_{\text{def}} \quad (2.21)$$

Diese ist auch mit einer Linienbreite $\hbar\Gamma$ des Zustands verknüpft. Den für Oberflä-

chenzustände in der projizierten Bandlücke von Metallen größten Beitrag Γ_{ee} liefert die inelastische Elektron-Elektron-Streuung, welche über die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung vermittelt wird [66]. Sie führt zu einer Relaxation der Population in energetisch tiefer liegende Zustände im Metall oder Oberflächenzustände und geht aufgrund der Energieerhaltung gleichzeitig mit der Anregung eines Elektron-Loch-Paares einher, was in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt ist. Im Falle von Bildpotentialresonanzen kommt der elastische Transfer der Elektronen ins Metall hinzu, welcher einen sehr effizienten Zerfallsmechanismus darstellt und durch Γ_{ee}^{1e} ausgedrückt wird. Γ_{ep} und Γ_{def} sind entsprechend die Zerfallsraten, die auf quasi-elastische Streuung an Phononen bzw. Defekten hervorgerufen werden.

Die inelastische Elektron-Elektron-Wechselwirkung lässt sich im Wesentlichen auf drei Ursachen zurückführen [67]:

$$\Gamma_{ee} = \Gamma_{bulk} + \Gamma_{vacuum} + \Gamma_{interface} \quad (2.22)$$

Der Zerfall Γ_{bulk} liegt in der reinen lokalen Wechselwirkung mit Elektronen im Volumen (*Bulk*) begründet und skaliert deshalb lediglich mit dem Überlapp der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi(z < 0)|^2$ mit dem Metall. Die geringere Abschirmung der Elektronen in besetzten Zuständen an der Grenzfläche zwischen Festkörper und Vakuum (*Interface*), zu den auch Elektronen in kristallinduzierten Oberflächenzuständen unterhalb des Fermi-niveaus gehören, resultiert in einer erhöhten Wechselwirkung der evaneszenten Ausläufer ihrer Wellenfunktionen im Vakuum mit den Bildpotential-elektronen. Der dadurch verursachte Zerfall wird durch $\Gamma_{interface}$ berücksichtigt. Letztlich folgen aus der Langreichweitigkeit der Coulomb-Wechselwirkung auch nichtlokale Wechselwirkungen, die mit Γ_{vacuum} in den Zerfall eingehen. Rechnungen, welche die Lebensdauer der Bildpotentialzustände mittels Selbstenergie-Formalismus beschreiben, zeigen aber, dass sich im Falle von Kupfer sowohl an der (100)- als auch an der (111)-Oberfläche die Anteile $\Gamma_{interface}$ und Γ_{vacuum} gegenseitig nahezu kompensieren [67]. Dort hängt die Wechselwirkung der Elektronen in den Bildpotentialzuständen mit den Metallelektronen somit im Wesentlichen vom Volumenüberlapp

$$p_n = \frac{\int_{metal} |\psi_n(z)|^2 dz}{\int_{total} |\psi_n(z)|^2 dz} \quad (2.23)$$

ab. So können in diesem Fall die Lebensdauer der Bildpotentialzustände bei der Entkopplung durch Adsorbatschichten quantitativ durch die Verringerung von p_n im Vergleich zur sauberen Metalloberfläche abgeschätzt werden [68].

Nahe dem Fermi-niveau lässt sich die Zerfallsrate Γ_{bulk} von Zustände mit hohem Volumenüberlapp, wie den intrinsisch Oberflächenzuständen, anhand der Zerfallsrate von Volumenzuständen bei gleichem energetischen Abstand zum Fermi-niveau abschätzen. Für Bildpotentialzustände fernab des Fermi-niveaus gilt diese Näherung nicht

mehr. Für das Modell eines Elektronengases im Grenzfall hoher Dichte (*Fermi-Liquid Theory*) erhält man nach der Quinn-Ferrell Formel [69] für die Volumenzustände eine Lebensdauer, die sich nach den Referenzen [65, 67] als Zerfallsrate

$$\Gamma_{\text{QF}} = \frac{1}{263} r_{\text{S}}^{5/2} (E - E_{\text{F}})^2 \text{ eV}^{-2} \text{ fs}^{-1} \quad (2.24)$$

ausdrücken lässt. Hierbei wird die Elektronendichte n_e über den Wigner-Seitz-Radius $r_{\text{S}} = \sqrt[3]{3/(4\pi n_e)}/a_0$ ausgedrückt, der in Einheiten des Bohrschen Radius eingeht.

2.1.5 Einfluss von Adsorbatschichten auf Bildpotentialzustände

Da die Bildpotentialzustände an einer Metalloberfläche nahe der Grenzfläche zum Vakuum hin lokalisiert sind, ist zu erwarten, dass Modifikationen der Oberfläche durch Adsorbate auf diese Klasse von Zuständen einen besonders starken Einfluss ausüben. Erste Experimente auf diesem Gebiet unter Einsatz der Zweiphotonen-Photoemission befassten sich vor allem mit dem Einfluss von Xenon- und Krypton-Schichten auf der Ag(111)- und Cu(111)-Oberfläche [70–75]. Dabei zeigte sich, dass die grundsätzliche elektronische Struktur der Bildpotentialzustände in modifizierter Form erhalten bleibt, die Bindungsenergie und die Lebensdauer der Zustände aber von der Schichtdicke abhängig ist. Später wurden diese Effekte an Stickstofflagen auf Cu(111) [75] weiterverfolgt und auf einfache organische Moleküle, wie verschiedenen Alkane auf Ag(111) [70, 76–78], ausgeweitet, wobei sich zeigte, dass sich die ursprünglich freien Elektronen für manche Systeme an der Oberfläche lokalisieren können. Dies wurde später dann auch bei ins Leitungsband von Eis auf Ru(0001) und Cu(111) angeregten Elektronen [79–81] beobachtet. Durch die aufkommenden Anwendungsmöglichkeiten organischer Elektronik ist inzwischen auch immer mehr die Untersuchung der elektronischen Struktur an der Oberfläche komplexerer organischer Moleküle auf Metallen Gegenstand der Untersuchungen geworden. [82–90].

Besonders Edelgasschichten stellen ein ideales Modellsystem zur Untersuchung der Modifikationen der Bildpotentialzustände auf Metalloberflächen durch Adsorbate dar. Sie sind nahezu inert und physisorbieren nur durch eine schwache Van-der-Waals-Wechselwirkung auf dem Metallsubstrat, weshalb die elektronische Struktur an der Grenzfläche nur sehr geringfügig modifiziert wird und keine zusätzlichen Molekülzustände auftreten. Deswegen und aufgrund der relative großen Bandlücken ($E_{\text{g}} \geq 9.3 \text{ eV}$ (Xenon) [91]) der Edelgasfestkörper sind keine störenden optischen Anregungen mit dem experimentell verwendeten Laserlicht im infraroten bis UV-Wellenlängenbereich an der Grenzfläche zum Metallsubstrat und in der Adsorbatschicht möglich. Zudem kann die gezielte Präparation von wohlgeordneten Mono- und Multilagen über die Anwendung der Temperatur-programmierter Desorption (TPD) sehr gut realisiert werden [23, 92, 93]. Die ersten zeitaufgelösten Zweiphotonen-Photoemissions-

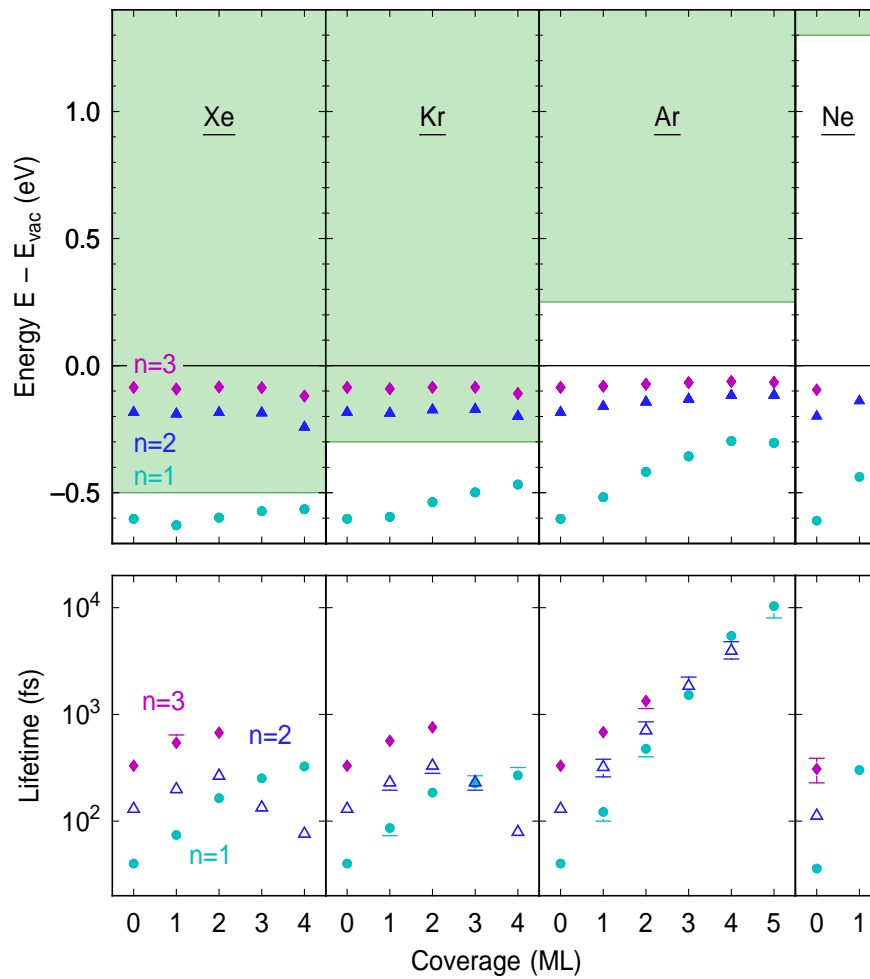


Abb. 2.4: Übersicht über den Einfluss der Bedeckung Θ von Xenon-, Krypton-, Argon- und Neon-Adsorbatschichten auf Cu(100) auf die Energie und die Lebensdauer der ersten drei Bildpotentialzustände $n = 1, 2$ und 3 nach experimentellen Ergebnissen aus [23] und [24, 25]. Die hellgrün schattierten Bereiche geben jeweils die Position des Leitungsbandes an.

Experimente in unserer Arbeitsgruppe befassten sich zunächst mit dünnen Xenonschichten auf Ru(0001) [94, 95]. Es zeigte sich, dass bereits durch eine Bedeckung von $\Theta = 1$ Monolage (ML) Xe/Ru(0001) die Lebensdauer τ_1 des ersten Bildpotentialzustands $n = 1$ um das Fünffache erhöht werden kann, während sich der Betrag der Bindungsenergie um 0.12 eV erhöhte.

Dieser Einfluss von Edelgasschichten auf Bindungsenergien und Lebensdauern von Bildladungszuständen wurde im Folgenden dann systematisch durch Aufbringen von Xenon-, Krypton- und Argon- und später Neon-Adsorbatschichten auf Cu(100) untersucht [23–25]. Die Ergebnisse, die in Abbildung 2.4 zusammengefasst sind, zeigen, dass mit steigender Schichtdicke sowohl die Bindungsenergie des ersten Bildpotenti-

alzustands $n = 1$ tendenziell abnimmt als auch seine Lebensdauer erhöht wird. Dieses Verhalten wird von den schwereren Edelgasen hin zu den leichteren immer ausgeprägter. Während es sich bei Argon und Neon auch für die höheren Bildpotentialzustände zutrifft, zeigen die Bindungsenergien und die Lebensdauern dieser Zustände auf Xenon und Krypton ein oszillatorisches Verhalten bei Erhöhung der Schichtdicke.

Tab. 2.1: Parameter der Edelgase auf verschiedenen Substraten: atomare Polarisierbarkeit α , Dielektrizitätskonstante ε , Lagenabstand d_{rg} und Elektronenaffinität EA

	He/Cu(111)	Ne/Cu(100)	Ar/Cu(100)	Kr/Cu(100)	Xe/Cu(100)
α (\AA^3)	0.21 ¹	0.3956 ²	1.6411 ²	2.4844 ²	4.044 ²
ε	1.0555 ²	1.24 ³	1.66 ³	1.88 ³	2.22 ³
d_{rg} (\AA)	2.91 ⁴	2.56 ⁵	3.04 ⁵	3.30 ⁵	3.58 ⁵
EA (eV)	-1.73 ⁶	-1.3 ⁷	-0.25 ⁸	0.3 ⁷	0.5 ⁹

¹ [96] ² [47] (flüssig) ³ [91] ⁴ [97] ⁵ [56] ⁶ [98] ⁷ [22] ⁸ [21] ⁹ [72]

Der Einfluss der Edelgasadsorbatschichten, der zu diesem Verhalten der Bindungsenergien und der Lebensdauern der Bildpotentialzustände an der Oberfläche eines Metallfestkörpers führt, kann qualitativ bereits durch ein einfaches *dielektrisches Kontinuumsmodell* verstanden werden. Dieses gründet auf einer Beschreibung, welche bereits von Cole und Cohen für die Bildpotentialzustände eingeführt wurde [48] und später von Lingle *et al.* [77], McNeill *et al.* [72] und Hotzel *et al.* [75] sukzessive weiterentwickelt wurde. Die Adsorbatschicht wird dabei als homogenes dielektrisches Kontinuum der Dicke d betrachtet, das durch seine makroskopische Dielektrizitätskonstante ε charakterisiert ist, wie es bereits bei den Edelgaskristallen aus Abschnitt 2.1.1 Anwendung fand. Die mikroskopische atomare Struktur der Schicht wird dabei außer Acht gelassen, weshalb sich dieses Modell am ehesten für Edelgasschichten eignet. Das eindimensionale Potential

$$V(z) = V_{\text{met}}(z) + V_{\text{in}}(z) + V_{\text{out}}(z) \quad (2.25)$$

des zu beschreibende System wird dafür in die drei Bereiche des Metallfestkörpers ($V_{\text{met}}(z)$), der Adsorbatschicht ($V_{\text{in}}(z)$) und der Vakuumregion ($V_{\text{out}}(z)$) einteilt. Die elektronische Struktur des Metalls kann, wie bei der Herleitung der kristallinduzierten Oberflächenzustände, z.B. durch eine Zweibandnäherung wie in Gleichung 2.10 oder durch eine einfache Barriere berücksichtigt werden. Das Potential im Bereich des Vakuum ergibt sich als Superposition des durch die dielektrischen Schicht abgeschirmten Bildpotentials des Metalls und das der dielektrischen Schicht [72]

$$V_{\text{out}}(z) = -\frac{e^2}{2(\varepsilon + 1)z} - \frac{Ze^2}{(z - d)} + \delta V_{\text{out}} \quad \text{für } z > d \quad (2.26)$$

und konvergiert gegen das Vakuumniveau E_{vac} . Z ist hier nach Gleichung 2.3 durch die Dielektrizitätskonstante des Adsorbats bestimmt. Der Korrekturterm δV_{out} berücksichtigt die wiederholte Spiegelung der Bildladung an den Grenzflächen des Metalls und des Adsorbats [72]. Die elektronische Struktur der Adsorbatschicht wird im einfachsten Fall durch eine Rechteckbarriere beschrieben, die bei den Edelgasen durch die große Volumenbandlücke dargestellt wird. Deren Höhe

$$V_{\text{in}}(z) = -EA = E_{\text{CBM}} - E_{\text{vac}} \quad \text{für} \quad 0 < z \leq d \quad (2.27)$$

wird durch das Affinitätsniveau (Leitungsbandminimum) und die Breite durch die Dicke d der Adsorbatschicht festgelegt. Der inelastische Zerfall der Elektronen an der Grenzfläche zwischen Adsorbat und Vakuum in den Metallfestkörper hinein wird dann maßgeblich durch die Tunnelwahrscheinlichkeit durch die Adsorbatschicht beeinflusst, weshalb dieses Modell auch als *Tunnelmodell* bezeichnet wird.

Eine qualitativ bessere Beschreibung, die als eigentliches *Kontinuumsmodell* bekannt ist, setzt für das Potential

$$V_{\text{in}}(z) = -EA - \frac{e^2}{4\epsilon z} + \frac{Ze^2}{\epsilon(d-z)} - \frac{Ze^2(d+2z)}{\epsilon d(d+z)} + \delta V_{\text{in}} \quad \text{für} \quad 0 < z \leq d \quad (2.28)$$

in der Adsorbatschicht das durch das Dielektrikum abgeschirmte Bildpotential des Metalls an [72]. Es konvergiert gegen die Energie des freien Elektrons in der Schicht, was dem Minimum des Leitungsbandes entspricht. Der Korrekturterm δV_{in} hat den selben Ursprung wie δV_{out} in Gleichung 2.26.

Obwohl diese Modelle eine recht grobe Beschreibung darstellen, lassen sich daraus bereits die Einflüsse der Bildpotentialzustände qualitativ und zum Teil auch quantitativ verstehen. Bei den schwereren Edelgasen Xenon und Krypton, die eine positive Elektronenaffinität von 0.5 eV bzw 0.3 eV besitzen (vgl. Tabelle 2.1), stellt die Edelgasschicht nur für den ($n = 1$)-Zustand eine Tunnelbarriere dar, weshalb dieser mit steigender Schichtdicke immer weiter vom Metall entkoppelt wird. Dadurch nimmt einerseits seine Bindungsenergie ab, und andererseits erfährt er durch den geringer werden Überlapp p_n der Wellenfunktion mit dem Metall eine Erhöhung der Lebensdauer. Die hohe Polarisierbarkeit von Xenon kann für dünne Schichten die Entkopplung sogar noch überkompensieren, wodurch die Bindungsenergie des ($n = 1$)-Zustands für eine Bedeckung von $\Theta = 1$ ML sogar noch ansteigt. Der Grad der Entkopplung hängt entscheidend von der Höhe der Barriere ab, was anhand des starken Anstiegs der Lebensdauer und der deutlichen Reduzierung der Bindungsenergie mit wachsender Schichtdicke bei Ar und Ne deutlich wird. Diese besitzen, wie Tabelle 2.1 entnommen werden kann, negative Elektronenaffinitäten von $EA_{\text{Ar}} = -0.25$ bzw. $EA_{\text{Ne}} = -1.3$ eV, weshalb die gesamte Serie der Bildpotentialzustände entkoppelt wird. Somit lässt sich die Lebensdauer des ($n = 1$)-Zustands durch Aufbringen nur einer Monolage Ne um eine Größenordnung erhöhen [24, 25]. Das oszillatorische

Verhalten der Lebensdauer und der Bindungsenergie für die höheren Bildpotentialzustände an der xenon- und kryptonbedeckten Oberfläche ist auf die quantentopfartige Struktur des Potentials zurückzuführen. Sobald eine Halbwelle der Wellenfunktion mit der Dicke d der Schicht übereinstimmt, dringt diese weit in die Schicht ein. Die damit verbundene hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit nahe dem Metall erhöht die Bindungsenergie und reduziert die Lebensdauer, was auch an anderen Systemen, wie Xe/Ag(111), bereits beobachtet wurde [72, 73].

Befindet sich das Vakuumniveau nicht wie bei der Cu(100)-Oberfläche in der Mitte der auf die Oberfläche projizierten invertierten sp-Bandlücke, sondern im Bereich der projizierten Volumenbänder, treten dadurch weitere Effekte in Erscheinung. Wie Damm *et al.* zeigten, lässt sich ein interessanter Verlauf der Lebensdauern der Bildpotentialzustände bei der Adsorption von Argonschichten auf Cu(111) beobachten [99]. Hier führt die Reduzierung der Bindungsenergie des ($n = 1$)-Zustands ab einer Bedeckung von $\Theta = 3$ ML dazu, dass dieser mit dem Leitungsband des Cu(111)-Substrats energetisch entartet und damit zur Bildpotentialresonanz wird. Seine anfänglich mit der Bedeckung stark ansteigende Lebensdauer aufgrund der Entkopplung von der Metalloberfläche wird durch den möglichen elastischen Elektronentransfer in den Metallfestkörper hinein für höhere Bedeckungen deutlich abgeschwächt. Dass dieser Zerfallskanal bei Bildpotentialresonanzen gegenüber den der inelastischen Elektron-Loch-Paaranregung um fast eine Größenordnung effizienter ist, konnte von Marks *et al.* in einer aktuellen Studie der elektronisch sehr ähnlichen Ag(111)-Oberfläche gezeigt werden. Außerdem üben die Argon-Schichten Einfluss auf die energetische Lage des auf der Cu(111)-Oberfläche auftretenden Shockley-Oberflächenzustands aus. Dieser wird durch Modifikation der Oberflächenbarriere aufgrund der repulsiven Wirkung der geschlossenen Elektronenhülle der Edelgasatome energetisch leicht angehoben [100].

Ein erweitertes eindimensionales Modellpotential, das die atomar korrigierte Struktur innerhalb der geordneten Edelgasadsorbatschichten berücksichtigt und infolgedessen die Bindungsenergien und Lebensdauern auch quantitativ sehr gut beschreiben kann, wurde von Berthold eingeführt [23]. Dabei wird der konstante Term des Leitungsbandminimums E_{CBM} , der in Gleichung 2.28 über EA eingeht, durch ein atomar korrigiertes Potential

$$V_{\text{atom}}(z) = V_{\text{bg}} - \sum_{i=1}^{n_{\text{rg}}} V_{\text{core}} \exp\left(\frac{-|z - d_{\text{rg}} \times (i - 1/2)|}{l_{\text{scr}}}\right) \quad (2.29)$$

ersetzt. Der Potentialoffset V_{bg} , die Potentialstärke V_{core} und die Abschirmlänge l_{scr} werden für die Edelgasschicht mit der Lagenzahl n_{rg} und Lagendicke d_{rg} so gewählt, dass sich ein lokalisiertes Valenzband und ein delokalisiertes Leitungsband ergibt, sodass die effektive Masse am Leitungsbandminimum mit experimentellen bzw. theoretischen Werten übereinstimmt. Es zeigte sich aber bereits bei Neon, dass damit die hohe effektive Masse von $0.83 \times m_e$ [101] nicht korrekt wiedergegeben werden kann

[24, 25], weshalb es auch nicht für Helium anwendbar ist. Daher wurde es im Rahmen dieser Arbeit nicht für die Beschreibung von Heliumfilmen auf Cu(111) herangezogen.

Als Resümee dieses Abschnitts kann gezogen werden, dass der Grad der Entkopplung der Bildpotentialzustände von der Metalloberfläche maßgeblich durch die geringe Polarisierbarkeit und der Lage des Affinitätsniveaus der Edelgasadsorbatschichten bestimmt wird. Unter dieser Erkenntnis stellt das in dieser Arbeit untersuchte System eines dünnen Heliumfilms auf der Cu(111)-Oberfläche im Vergleich zu den obigen Ergebnissen den extremsten Grenzfall dar. Zum einen besitzt Helium die geringste Polarisierbarkeit aller Edelgase und zum anderen liegt das Affinitätsniveau, wie in Abschnitt 2.3.3 gezeigt werden wird, noch höher als bei Neon, weshalb ein hoher Grad der Entkopplung erwartet werden kann.

Im klaren Gegensatz dazu steht das System einer epitaktisch gewachsenen Graphenschicht auf der Ru(0001)-Oberfläche, welches im Zweiten Teil dieser Arbeit behandelt wird. Nach der Argumentation, die in Abschnitt 2.4.2 folgt, wird klar, dass die Graphenschicht eher eine metallische Polarisierbarkeit aufweist, wodurch im Vergleich zu den Edelgasadsorbatschichten weitere interessante Effekte zu erwarten sind.

2.2 Zeit- und winkelaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission (2PPE)

Bereits 1887 wurde der Grundstein für eine der vielseitigsten Untersuchungsmethoden der elektronischen Struktur von Festkörpern – der Photoelektronenspektroskopie – gelegt, als Hertz bemerkte, dass sich durch ultraviolette Strahlung eines Entladungsfunkens ein zweiter in seiner Gestalt beeinflussen ließ [102]. Nachfolgende Experimente von Hallwachs deuteten das Phänomen dann 1888 durch die Annahme, dass durch die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht negative elektrische Ladung von der Oberfläche von Metallen, und somit auch der Funkenstrecke von Hertz, entfernt werden kann [103, 104]. Nach der Identifizierung der entschwindenden Ladung als Elektronen 1902 durch Lenard [105] wurde der Photoelektrische Effekt dann 1905 von Einstein durch die Lichtquantenhypothese erklärt [106], bei der die Energie $\hbar\omega$ der Photonen bei Absorption in die kinetische Energie E_{kin} der Elektronen umgewandelt wird, welche den Festkörper verlassen. Dabei müssen sie dessen Austrittsarbeit $\Phi = E_{\text{vac}} - E_{\text{F}}$ überwinden, welche dem energetischen Unterschied zwischen dem Fermi-niveau E_{F} des Festkörpers und der Energie des freien Elektrons im Vakuum E_{vac} entspricht, und erlangen die maximale kinetische Energie [106] von

$$E_{\text{kin,max}} = \hbar\omega - \Phi . \quad (2.30)$$

Auf der Basis dieses Zusammenhangs sind heutzutage durch die Verfügbarkeit verschiedenster Lichtquellen die Untersuchungen von elektronischen Zuständen über die Spektroskopie von Photoelektronen (PES, *Photoelectron Spectroscopy*) möglich. Somit sind von den kernnahen Zuständen mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) bis hin zur Valenzbandstruktur unter Verwendung von ultravioletter Strahlung (UPS, *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) alle besetzten elektronischen Zustände zugänglich. Die Energieverteilung der Photoelektronen wird dann mit einem Elektronenspektrometer analysiert. Da der Parallelimpuls $\hbar k_{\parallel}$ der photoemittierten Elektronen beim Austritt aus der Probe durch die Translationsinvarianz an einer glatten Oberfläche eine Erhaltungsgröße darstellt, wird es in den winkelaufgelösten Varianten (ARPES und ARUPS) möglich, die Oberflächenbandstruktur $E(k_{\parallel})$ abzubilden. Dies ist möglich, da der Emissionswinkel θ mit dem Parallelimpuls über die kinetische Energie im direkten Zusammenhang steht [107]:

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m_e E_{\text{kin}}}{\hbar^2}} \times \sin \theta \quad (2.31)$$

Für eine Vereinfachung der Schreibweise wird in der vorliegenden Arbeit die Bezeichnung „Parallelimpuls“ im Folgenden stets als Synonym für k_{\parallel} gebraucht. Einen guten Überblick über die historische Entwicklung der Photoelektronenspektroskopie seit dem Anfang der Sechziger Jahre bieten Reinert und Hüfner [108].

Allerdings besteht mit den vorgestellten Methoden keine Möglichkeit, unbesetzte elektronischen Zustände oberhalb der Fermienergie E_F zu untersuchen. Dazu bieten sich prinzipiell Methoden wie VLEED (*Very Low Energy Electron Diffraction*) oder Inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES) an, bei denen Elektronen bekannter Energie auf die Probe beschleunigt werden und entweder die Reflexion (VLEED, siehe z.B. [109–111]) bzw. die entstehende Bremsstrahlung bei Absorption (IPES, z.B. [112, 113]) detektiert wird. Allerdings lassen sich nur mit IPES, die der Zeitumkehrung der Photoemission entspricht, Zustände unterhalb der Vakuumenergie auch auf einfache Weise spektroskopieren. Diese Methode bietet gegenüber der Photoemission aber nur eine begrenzte Energieauflösung und Nachweisempfindlichkeit [14]. Eine weitere etablierte Methode ist die Rastertunnelspektroskopie (STS, *Scanning Tunneling Spectroscopy*), die ebenfalls die Untersuchung unbesetzter Zustände ermöglicht. Sie werden spektroskopiert, indem sie mit Elektronen aus einer Metallspitze über den Tunneleffekt besetzt werden. Durch das elektrische Feld zwischen Spitze und Probe erscheinen aber gerade die Bildpotentialzustände durch den Stark-Effekt verzerrt [114] und werden deshalb allgemein als Feldemissionsresonanzen (FER) bezeichnet.

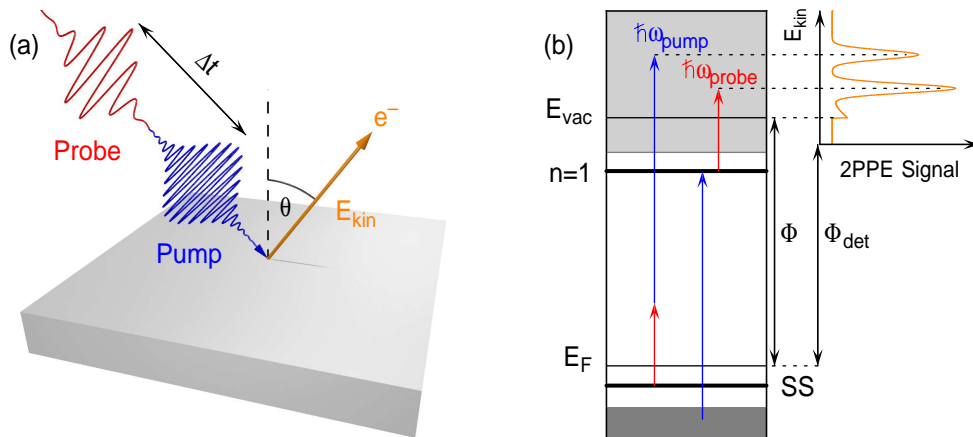


Abb. 2.5: (a) Darstellung des 2PPE-Prozesses im Ortsraum. Durch Einstrahlung des Anregimpulses (*Pump pulse*) wird ein Elektron aus dem Festkörper in Oberflächenzustände angeregt und mit dem Abfrageimpuls (*Probe pulse*) ins Vakuum emittiert, wo es nach seiner kinetischen Energie und dem Emissionswinkel θ entsprechenden Parallelimpuls k_{\parallel} von einem Elektronendetektor analysiert werden kann. (b) zeigt schematisch mögliche resonante bzw. nicht-resonante Übergänge am Beispiel des ersten Bildpotentialzustands $n = 1$ bzw. des Shockley-Zustands SS und das resultierende 2PPE-Spektrum (orange).

Eine geeignetere Methode besteht darin, die unbesetzten elektronischen Zustände erst durch Absorption eines ersten Photons (*Pump*) anzuregen und dann durch ein zweites Photon (*Probe*) den Emissionsschritt durchzuführen, weshalb sie als Zwei-photonen-Photoemissions-Spektroskopie (2PPE) bezeichnet wird [13, 14, 115]. Zur Anregung werden in der Regel Photonenenergien gewählt, die unterhalb der Aus-

trittsarbeit Φ des zu untersuchenden Festkörpers liegen, um den Einphotonen-Photoemissionsprozess zu unterdrücken, welcher generell zu einem hohen Signaluntergrund im Energiespektrum führt. Die zugehörigen Wellenlängen liegen somit typischerweise im ultravioletten Bereich. Da die Bindungsenergien der Bildpotentialzustände unterhalb eines Elektronenvolts (vgl. Gleichung 2.5) liegen, genügen für den Emissionsschritt Wellenlängen im Bereich des infraroten bis sichtbaren Lichts. Gerade durch die Anwendung moderner Lasersysteme ist dieser Wellenlängenbereich gut zugänglich geworden. Der große Vorteil dieser Systeme liegt aber neben der Durchstimmbarekeit der Photonenenergie vor allem in der Möglichkeit, ultrakurze Laserimpulse mit Impulsdauern $\tau_{\hbar\omega}$ im Femtosekundenbereich zu erzeugen. Durch einen zeitlichen Versatz Δt zwischen Anregung in und Photoemission aus den Bildpotentialzuständen lassen sich direkt deren zeitabhängige Besetzungen und damit die zugrunde liegenden Zerfallsprozesse studieren. Der zeitliche Versatz wird über die Variation der optischen Weglänge eines der Strahlengänge erreicht. Es können aber auch Zustände spektroskopiert werden, die energetisch tiefer als die Bildpotentialzustände liegen und mit der jeweils anderen Wellenlänge besetzt bzw. ausgelesen werden. Darum birgt die Verwendung von unterschiedlichen Photonenenergien für Anrege- und Abfrageimpuls den Vorteil, dass die zeitabhängigen Spektren asymmetrisch sind, was die Zuordnung der Peaks im 2PPE-Spektrum zu den zugrunde liegenden elektronischen Zuständen wesentlich erleichtert.

Die Auswertung der Energien $E_n - E_{\text{vac}}$ bzw. der Bindungsenergien $E_B = -(E_n - E_{\text{vac}})$ der Bildpotentialzustände (relativ zum Vakuumniveau) aus den (im Analysator gemessenen) kinetischen Energien E_{kin} im 2PPE-Spektrum folgt im Prinzip Gleichung 2.30. Dabei muss man noch den Unterschied $\Delta\Phi$ der Austrittsarbeiten Φ der Probe und Φ_{det} des Elektronendetektors berücksichtigen. Da die Probe und der Detektor in der Regel leitend miteinander verbunden sind, wodurch ihre Fermi-niveaus angeglichen sind, hat der Austrittsarbeitsunterschied eine Beschleunigung bzw. Retardierung der Elektronen zur Folge. Es gilt [107]

$$E_n - E_{\text{vac}} = E_{\text{kin}} - \hbar\omega_{\text{probe}} - \Phi + \Phi_{\text{det}} . \quad (2.32)$$

Die Austrittsarbeitsunterschied entspricht dabei der kinetischen Energie der niedere-nergetischen Abschneidekante $E_{\text{kin,vac}}$ im 2PPE-Spektrum, welche durch Elektronen erzeugt wird, die durch Einphotonen-Photoemission die Probe gerade mit einer kinetischen Energie von 0 eV verlassen, aber durch das Kontaktpotential in den Detektor beschleunigt werden. Für Oberflächenzustände wie beispielsweise dem Shockley-Zustand, deren energetische Lage relativ zum Fermi-niveau definiert ist und typischerweise in einem nichtresonanten Mehrphotonenprozess über „virtuelle“ Zwischenzustände emittiert werden [116], berechnet sich die Energie über die Gesamtenergie

$\hbar\omega_{tot}$ der beteiligten Photonen zu

$$E_{SS} - E_F = E_{\text{kin}} - \hbar\omega_{tot} + \Phi_{\text{det}} . \quad (2.33)$$

Aus Gleichung 2.32 bzw. Gleichung 2.33 ist ersichtlich, dass die kinetische Energie eines Peaks im 2PPE-Spektrum der für die Emission verantwortlichen Photonenenergie direkt proportional ist. Dadurch ist über die Variation der Photonenenergie eine Validierung der Zuordnung dieses Peaks zu einem elektronischen Zustand durch Bestimmung des zugrunde liegenden Emissionsprozesses möglich.

Die Austrittsarbeit der Probe kann aus der Lage der niederenergetischen Abschneidekante $E_{\text{kin,vac}}$ und der Fermikante $E_{\text{kin,F}}$, welche eine Projektion des Fermi-niveaus in der Regel durch einen nichtresonanten Mehrphotonenprozess darstellt, gewonnen werden:

$$\Phi = \hbar\omega_{tot} - E_{\text{kin,F}} + E_{\text{kin,vac}} \quad (2.34)$$

Eine genauere Methode, die die Konvergenz der Rydberg-artigen Serie der Bildpotentialzustände gegen die Vakuumenergie ausnutzt, kann darüber hinaus angewendet werden, wenn höhere Bildpotentialzustände energetisch aufgelöst werden können [19].

Bei den Experimenten zur Untersuchung der Elektronendynamik an der Oberfläche von He/Cu(111) im Zuge dieser Arbeit wurde ein Flugzeitspektrometer benutzt. Dabei wurde der Austrittsarbeitsunterschied direkt aus den Flugzeitspektren gewonnen und bei der Umwandlung in die Energiespektren bereits berücksichtigt, was in Abschnitt 3.1.3 genauer beschrieben ist. Die gezeigten 2PPE-Spektren sind in diesem Fall daher direkt über der kinetischen Energie der Elektronen an der Probe aufgetragen d.h. es gilt immer $E_{\text{kin,vac}} = 0$ eV.

Die Dispersion $E(k_{\parallel})$ von Oberflächenzuständen kann in der winkelaufgelösten 2PPE ebenso bestimmt werden wie in der PES. Durch Variation des Probenwinkels θ lässt sich aus den 2PPE-Spektren über die kinetische Energie eines Zustands unter Zuhilfenahme von Gleichung 2.31 der zugehörige Parallelimpuls gewinnen, wobei im Allgemeinen der Austrittsarbeitsunterschied zwischen Probe und Detektor berücksichtigt werden muss. Durch Anpassung einer parabolischen Dispersionsrelation eines quasifreien Elektrons

$$E_{\text{kin}}(k_{\parallel}) = E_{\text{kin}}(0) + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_{\text{eff}}m_e} \quad (2.35)$$

kann daraus die effektive Masse $m_{\text{eff}} \times m_e$ des Zustands bestimmt werden [117].

2.2.1 Theoretische Beschreibung des 2PPE-Prozesses

In diesem und im folgenden Abschnitt sollen die Grundlagen erläutert werden, welche zum Verständnis der zeitlichen Entwicklung des betrachteten Systems im Verlauf des Zweiphotonen-Photoemissions-Prozesses notwendig sind und der quantitativen Auswertung der Dynamik der Bildpotentialzustände dienen. Eine etablierte Beschreibung eines solchen Systems optisch gekoppelter Zustände ist durch den Dichtematrix-Formalismus [118] gegeben, der im Folgenden vorgestellt werden soll.

Dazu wird die zugrunde liegende elektronische Struktur als Drei-Niveau-System betrachtet, welches sich aus einem besetzten Grundzustand $|i\rangle$ (*Intitial State*), einem ursprünglich unbesetzten Zwischenzustand $|n\rangle$ und einem Endzustand $|f\rangle$ (*Final State*) zusammensetzt. Der Grundzustand kann dabei einem Kontinuum entstammen, aber auch durch einen diskreten Zustand, wie dem Shockley-Zustand im Falle der Cu(111)-Oberfläche, unterhalb der Fermienergie gegeben sein. Die Endzustände entstammen dem Kontinuum freier Elektronen, welches oberhalb der Vakuumenergie liegt. Die Zustände $|k\rangle$ sind jeweils Eigenzustände des Hamilton-Operators \hat{H}_0 des ungestörten Systems mit $\hat{H}_0 |k\rangle = \epsilon_k |k\rangle$, wobei ϵ_k die Energie des Zustands $|k\rangle$ ist.

Die optische Kopplung zwischen den Zuständen wird klassisch durch das zeitlich veränderliche elektrische Feld $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_a(t) + \mathbf{E}_b(t - \Delta t)$ der Laserimpulse hervorgehoben und stellt in Dipolnäherung die Störung

$$\hat{H}_L(t) = -\mathbf{E}(t) \cdot \hat{\mathbf{P}}(t) \quad (2.36)$$

des Systems dar [119]. Dabei ist

$$\hat{\mathbf{P}} = \boldsymbol{\mu}_{in} |i\rangle \langle n| + \boldsymbol{\mu}_{nf} |n\rangle \langle f| + h.c. \quad (2.37)$$

der Polarisationsoperator mit den optischen Dipolmatrixelementen $\boldsymbol{\mu}_{in} = \langle i | e\mathbf{r} | n \rangle$ zwischen Grundzustand $|i\rangle$ und Zwischenzustand $|n\rangle$ und $\boldsymbol{\mu}_{nf} = \langle n | e\mathbf{r} | f \rangle$ zwischen Zwischenzustand $|n\rangle$ und Endzustand $|f\rangle$ [119], die ein Maß für die optische Kopplungsstärke zwischen den Zuständen sind [118].

$$\mathbf{E}_a(t) = \frac{1}{2} \boldsymbol{\mathcal{E}}_a(t) e^{i(\omega_a t)} + \boldsymbol{\mathcal{E}}_a^*(t) e^{-i(\omega_a t)} \quad (2.38)$$

$$\mathbf{E}_b(t - \Delta t) = \frac{1}{2} \boldsymbol{\mathcal{E}}_b(t - \Delta t) e^{i(\omega_b(t - \Delta t))} + \boldsymbol{\mathcal{E}}_b^*(t - \Delta t) e^{-i(\omega_b(t - \Delta t))} \quad (2.39)$$

sind die Komponenten des elektrischen Feldes mit den Einhüllenden $\boldsymbol{\mathcal{E}}_j$ der Laserimpulse mit Zentralfrequenzen ω_j , wobei abkürzend $a \equiv \text{pump}$ und $b \equiv \text{probe}$ geschrieben wurde. Einem Zeitversatz zwischen Anrege- und Abfrageimpuls wird durch Δt Rechnung getragen. Durch eine geeignete Wahl der Wellenlängen der Laserimpulse sei dabei gewährleistet, dass Laserimpuls a im Wesentlichen nur die Zustände $|i\rangle$ und $|n\rangle$ und Laserimpuls b nur $|n\rangle$ und $|f\rangle$ koppelt.

Im Rahmen des Dichtematrix-Formalismus ist der Zustand des quantenmechanischen Systems zum Zeitpunkt t durch den Dichteoperator $\hat{\rho}(t)$ gegeben [120]. Die Diagonalelemente $\rho_{kk}(t) = \langle k | \hat{\rho}(t) | k \rangle$ der zugehörigen Dichtematrix stellen die Population des Zustands $|k\rangle$ dar. Die Nichtdiagonalelemente $\rho_{kl}(t)$ sind die Kohärenzen zwischen den Zuständen $|k\rangle$ und $|l\rangle$. Die zeitliche Änderung des Systems und damit des Dichteoperators ergibt sich aus der von-Neumann-Gleichung [121]

$$i\hbar \dot{\hat{\rho}}(t) = [\hat{H}_0 + \hat{H}_L(t), \hat{\rho}(t)] + i\hbar \dot{\hat{\rho}}_D(t) , \quad (2.40)$$

wobei $\dot{\hat{\rho}}_D(t)$ phänomenologisch dissipative Verlustprozesse berücksichtigt [118]. Prozesse, die unabhängig voneinander zum Zerfall der Elemente $\rho_{kl}(t)$ beitragen, führen in der Regel zu einer exponentiellen Abnahme, für den sich die einzelnen Matrixelemente zu $\rho_{D,kl}(t) = -\Gamma_{kl} \rho_{kl}(t)$ ergeben [19]. Der Zerfall der Population $\rho_{kk}(t)$ des Zustands $|k\rangle$ durch inelastische Elektron-Loch-Paar-Anregung wird durch die Energierelaxationsrate Γ_{kk} ausgedrückt, die sich mit Γ_{ee} aus Gleichung 2.21 identifizieren lässt. Die zugehörige Zerfallszeit der Besetzung ist

$$T_{1,k} = 1/\Gamma_{kk} \quad (2.41)$$

und entspricht im Falle eines Zwischenzustands, wie zum Beispiel einem Bildpotentialzustand, seiner inelastischen Lebensdauer τ . Der Zerfall der Kohärenzen zwischen den Zuständen durch quasi-elastische Streuung an Defekten und Phononen wird als Dephasierung bezeichnet [118]. Er wird durch die Zerfallsrate

$$\Gamma_{kl} = \frac{1}{T_{2,kl}} = \frac{1}{2T_{1,k}} + \frac{1}{2T_{1,l}} + \frac{1}{T_{2,kl}^*} \quad (2.42)$$

mit $k \neq l$ ausgedrückt, die mit Γ_{def} und Γ_{ep} aus Gleichung 2.21 identifiziert werden kann. Man sieht, dass auch die Energierelaxationen der Zustände $|k\rangle$ und $|l\rangle$ auf die sogenannte Dephasierungszeit $T_{2,kl}$ Einfluss nehmen. Deshalb wird $T_{2,kl}^*$ auch als „reine“ Dephasierungszeit bezeichnet [118]. Die zugehörige reine Dephasierungsrate kann formal in die Beiträge $\Gamma_{2,kl}^* = \Gamma_{2,k}^* + \Gamma_{2,l}^*$ der beiden Zustände zerlegt werden, was in vielen Fällen praktischer ist [19]. Damit führt sowohl die Energierelaxation als auch die reine Dephasierung zu einer zeitlich veränderlichen Linienbreite der Zustände [16, 122].

Gleichung 2.40 stellt ein System gekoppelter Differentialgleichungen für die Besetzungen und die Kohärenzen dar, welche auch als optische Bloch-Gleichungen bekannt sind [119, 123]. Die Lösung desselbigen wird z.B. in [119, 124] ausführlich behandelt, wobei folgende Maßnahmen zur Vereinfachung beitragen:

Zum einen wird das System in ein rotierendes Bezugssystem überführt und zum anderen werden durch die *Rotating Wave Approximation* schnell oszillierende Terme vernachlässigt. Dies ist dadurch gerechtfertigt, da die Zustände durch geeignete Wahl

der Laserwellenlänge quasi-resonant angeregt werden [119, 125]. Im Weiteren soll angenommen werden, dass der Grundzustand $|i\rangle$ durch ein Kontinuum an Elektronen instantan aufgefüllt wird, d.h. es gilt $\rho_{ii} \approx 1$ bzw. $\Gamma_{ii} = 0$. Das Elektron im Endzustand zerfällt nicht mehr in den Grundzustand, da es sich von der Oberfläche entfernt, weshalb $\Gamma_{ff} = 0$ gesetzt werden kann. Somit besitzt lediglich der Zwischenzustand eine Energielaxation Γ_{nn} [118]. Sind die Zerfallszeiten $T_{2,in}$ der Kohärenzen der Anregung darüber hinaus kurz im Vergleich zu den zeitlichen Länge der Laserimpulse, so kann man unter diesen Voraussetzungen zu einem recht einfachen Gleichungssystem für den allgemeine Fall der zeitlichen Änderungen der Populationen ρ_{kk} gelangen [123]:

$$\dot{\rho}_{ii}(t) = -|\boldsymbol{\mu}_{in}\boldsymbol{\mathcal{E}}_a(t)/\hbar|^2 \rho_{ii}(t) + \Gamma_{nn} \rho_{nn}(t) \quad (2.43)$$

$$\dot{\rho}_{nn}(t) = |\boldsymbol{\mu}_{in}\boldsymbol{\mathcal{E}}_a(t)/\hbar|^2 \rho_{ii}(t) - |\boldsymbol{\mu}_{nf}\boldsymbol{\mathcal{E}}_b(t)/\hbar|^2 \rho_{nn}(t) - \Gamma_{nn} \rho_{nn}(t) \quad (2.44)$$

$$\dot{\rho}_{ff}(t) = |\boldsymbol{\mu}_{nf}\boldsymbol{\mathcal{E}}_b(t)/\hbar|^2 \rho_{nn}(t) \quad (2.45)$$

Die Population des Zwischenzustands $|n\rangle$ wird also durch die Anregung aus dem Grundzustand $|i\rangle$ mit dem ersten Laserimpuls $\hbar\omega_a$ erhöht, aber sowohl durch die Photoemission mit dem zweiten Impuls $\hbar\omega_b$ und den Zerfall Γ_{nn} zurück in den Grundzustand verringert. Die Population des Endzustands $|f\rangle$ wird lediglich durch die Photoemission aus dem Zwischenzustand $|n\rangle$ bestimmt.

2.2.2 Beschreibung des 2PPE-Prozesses mittels Ratengleichungen

Da in der vorliegenden Arbeit der wissenschaftliche Fokus auf der Populationsdynamik der Elektronen in Bildpotentialzuständen und Grenzflächenzuständen liegt, ist eine detaillierte Untersuchung von Kohärenzeffekten, wie sie zum Beispiel bei der Quantenschwebungs-Spektroskopie [15, 19, 126] von Wichtigkeit ist, nicht notwendig. Darum wird das zeitabhängige 2PPE-Signal für die Modellierung der Lebensdauern der Bildpotentialzustände und der Grenzflächenzustände stets mittels Ratengleichungen beschrieben. Dafür lässt sich das Gleichungssystem gegenüber der Form aus 2.43 bis 2.45 unter folgender Bedingung weiter vereinfachen: Wählt man die Intensitäten der Laserimpulse moderat aus, so wird durch die Anregung die Besetzung ρ_{ii} des Grundzustands $|i\rangle$ und durch die Emission die Besetzung ρ_{nn} des Zwischenzustands $|n\rangle$ nicht wesentlich verändert. Das führt zur Lösung [127]

$$\rho_{nn}(t) = \rho_{ii} \int_{-\infty}^{\infty} |\boldsymbol{\mu}_{in}\boldsymbol{\mathcal{E}}_a(t')/\hbar|^2 e^{-\Gamma_{nn}(t-t')} \Theta(t-t') dt' \quad (2.46)$$

für die Besetzung des Zwischenzustands, wobei $\Theta(t)$ die *Heaviside-Stufenfunktion* ist. Der Detektor integriert das Signal aus Gleichung 2.45 über eine Integrationszeit t_m , welche groß gegenüber die Impulsdauer τ_{hw} des Lasers ist:

$$\rho_{ff}(\Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{nn}(t'') |\boldsymbol{\mu}_{nf} \boldsymbol{\mathcal{E}}_b(t'' - \Delta t) / \hbar|^2 dt'' \quad (2.47)$$

Einsetzen von ρ_{nn} liefert:

$$\rho_{ff}(\Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} |\boldsymbol{\mu}_{nf} \boldsymbol{\mathcal{E}}_b(t'' - \Delta t) / \hbar|^2 \int_{-\infty}^{\infty} |\boldsymbol{\mu}_{in} \boldsymbol{\mathcal{E}}_a(t') / \hbar|^2 e^{-\Gamma_{nn}(t'' - t')} \Theta(t'' - t') dt' dt'' \quad (2.48)$$

Mit der Substitution $\tilde{t} = t'' - t'$ erhält man letztendlich aus Gleichung 2.47 das zeitabhängige 2PPE-Signal:

$$I_{2\text{PPE}}(\Delta t) \propto n_{ff}(\Delta t) = \rho_{ii} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\Gamma_{nn}\tilde{t}} \Theta(\tilde{t}) I_{\text{CC}}(\tilde{t} - \Delta t) d\tilde{t} \quad (2.49)$$

Die Faltung

$$I_{\text{CC}}(\tilde{t} - \Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} |\boldsymbol{\mu}_{in} \boldsymbol{\mathcal{E}}_a(t') / \hbar|^2 |\boldsymbol{\mu}_{nf} \boldsymbol{\mathcal{E}}_b(t' + \tilde{t} - \Delta t) / \hbar|^2 dt' \quad (2.50)$$

entspricht der Kreuzkorrelation beider Laserimpulse [128], wie sie im Falle eines nicht-resonanten Übergangs gemessen wird und zur Bestimmung der Impulsdauern herangezogen werden kann. Für die Auswertung der vorliegenden Experimente wurden dazu die Einhüllenden $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ der Laserimpulse stets durch Gaußkurven beschrieben. Das zeitabhängige 2PPE-Signal ergibt sich also aus einer Faltung der Kreuzkorrelation der Laserimpulse mit einem mit $\tau = 1/\Gamma_{nn}$ exponentiell abfallenden Term.

Die Anpassung des Modells an die experimentellen Daten wird in der Praxis dadurch umgesetzt, dass die verwendete Fitroutine die Gleichung 2.43 numerisch löst. Das hat den Vorteil, dass man die Lösung nicht für alle Zeitverzögerungen Δt durchführen muss. Der zeitliche Verlauf des 2PPE-Signals ergibt anschließend aus einer Faltung des Ergebnisses $\rho_{nn}(t)$ mit dem Abfrageimpuls.

2.3 Das System Helium auf Kupfer

Dieser Abschnitt soll einen grundsätzlichen Überblick über die physikalischen Eigenschaften des Systems dünner Heliumfilme auf der (111)-Oberfläche von Kupfer geben. Dazu werden in Abschnitt 2.3.1 zunächst sowohl die geometrische als auch die elektronische Struktur von Cu(111) im Festkörper und an seiner Oberfläche vorgestellt. Im darauf folgenden Abschnitt wird kurz auf das epitaktische Wachstum dicker Cu(111)-Schichten auf Ru(0001), die in den Experimenten als Substrat dienen, eingegangen. Abschnitt 2.3.3 befasst sich dann mit der Schichtstruktur und den elektronischen Eigenschaften der dünnen Heliumfilme an sich.

2.3.1 Die saubere Cu(111) Oberfläche

Kupfer ist ein Halbedelmetall mit der Ordnungszahl 29 und der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$. Es besitzt sowohl eine hohe elektrische als auch eine hohe Wärmeleitfähigkeit. Letztere ist gerade für die 2PPE-Experimente an Heliumschichten auf einer tiefkalten Probe von Vorteil, da der effiziente Wärmeabtransport eine zu starke Aufheizung der Oberfläche durch Laserbeschuss verhindert kann. Durch seine Eigenschaft als Halbedelmetall weist es eine recht geringe Reaktivität auf, was die Präparation einer wohldefinierten Oberfläche erleichtert.

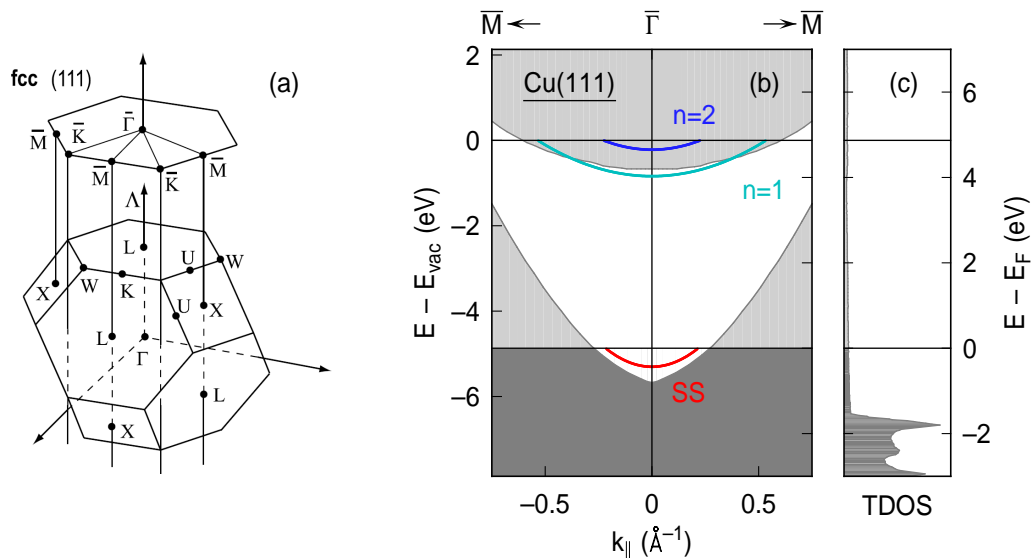


Abb. 2.6: (a) Brillouinzone und Oberflächenbrillouinzone für Cu(111) entnommen aus [129]. (b) auf die (111)-Oberfläche projizierte Volumenbandstruktur von Cu entlang der $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} -Richtung nach [130]. Zusätzlich sind die ersten beiden Bildpotentialzustände $n = 1$ und $n = 2$ nach experimentellen Daten aus [18] und [131] sowie der Shockley-Oberflächenzustand SS nach [59] eingezeichnet. Die totale Zustandsdichte (TDOS, *Total Density of States*) der Volumenbänder ist nach Rechnungen aus [132] in (c) aufgetragen.

Kupfer bildet eine kubische Kristallstruktur mit einem flächenzentrierten (fcc) Bravaisgitter und einer Gitterkonstante von $a_{\text{Cu}} = 3.615 \text{ \AA}$ aus [47]. Die zugehörige Wigner-Seitz-Zelle im reziproken Raum, welche die erste Brillouinzone bildet, ist in Abbildung 2.6 (a) dargestellt. Die Projektion auf die (111)-Oberfläche ergibt ein hexagonales reziprokes Flächengitter.

Die elektronische Struktur von Kupfer wird durch die vollständig gefüllten d-Bänder der 3d-Elektronen und dem teilweise besetzten sp-Band, welches von den 4s- und 4p-Elektronen abgeleitet ist, dominiert. Die d-Bänder besitzen eine sehr hohe Zustandsdichte bis etwa 2 eV unterhalb des Ferminiveaus E_F (Abbildung 2.6), wohingegen das sp-Band eine vergleichsweise geringe Zustandsdichte aufweist [132]. Neben der relativ geringen Reaktivität resultiert daraus ein eher kleiner Phasenraum für die Anregung von Elektron-Loch-Paaren nahe dem Fermi-niveau, welche nach Abschnitt 2.1.4 als Zerfallskanal für Bildpotentialzustände eine große Rolle spielen. Die Projektion der Bandstruktur auf die Cu(111)-Oberfläche ist in Abbildung 2.6 (b) gezeigt. Die besetzten bzw. unbesetzten Volumenzustände sind durch dunkelgraue bzw. hellgraue Flächen gekennzeichnet. Das sp-Band weist eine Shockley-invertierte Bandlücke auf, deren Unterkante am $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei 25 K bis 0.94 eV unter das Fermi-niveau reicht, weshalb sich hier abhängig von der Temperatur bei $E_{SS} - E_F = -0.39$ bis -0.44 eV relativ dazu ein besetzter Shockley-Oberflächenzustand ausbildet [59, 116, 133, 134]. Im Gegensatz zur Cu(100)-Oberfläche [130], bei der das Vakuumniveau mittig in der projizierten Volumenbandlücke liegt, befindet sich das Minimum des Leitungsbandes bei nur 4.15 eV [116] oberhalb des Fermi-niveaus. Experimentellen Werten für Austrittsarbeit von $\Phi_{\text{Cu(111)}} = 4.87$ bis 4.94 eV [116, 128, 135–137] zufolge liegt der erste Bildpotentialzustand $n = 1$ mit einer Energie von $E_1 - E_{\text{vac}} = -0.85$ bis -0.82 eV [16, 18, 74, 99] am $\bar{\Gamma}$ -Punkt gerade noch in der projizierten Volumenbandlücke, während der ($n = 2$)-Zustand mit $E_2 - E_{\text{vac}} = -0.25$ bis -0.22 eV [18, 74, 99] mit dem Leitungsband entartet ist und somit eine Bildpotentialresonanz darstellt. Der geringe energetische Abstand des ($n = 1$)-Zustands zur Leitungsbandunterkante führt nach den Überlegungen aus Abschnitt 2.1.2 zu einem hohen Überlapp des Zustands mit dem Metallfestkörper. Da außerdem über den Shockley-Zustand ein Zerfallskanal direkt an der Oberfläche zur Verfügung steht [138], der etwa 30 bis 40 % der inelastischen Lebensdauer des ($n = 1$)-Zustands ausmacht [139], ist diese mit $\tau_1 = 14$ bis 23 fs [16, 18, 74, 99] im Vergleich zur Cu(100)-Oberfläche ($\tau_1 = 35$ bis 40 fs [15, 24, 25, 64, 140, 141]) relativ kurz. Die Kopplung des ($n = 2$)-Zustands an Volumenzustände ist Ursache für einen effizienten elastischen Elektronentransfer in den Festkörper hinein, weshalb seine Lebensdauer von $\tau_2 = 14$ bis 24 fs ebenfalls sehr kurz ist [18, 74, 99].

Als Referenz für die vorliegende Arbeit dienen die experimentellen Ergebnisse der Energien $E_1 - E_{\text{vac}} = -0.83$ eV, $E_2 - E_{\text{vac}} = -0.25$ eV und $E_{SS} - E_F = -0.43$, die von Damm *et al.* [99] bei einer vergleichbar tiefen Proben-temperatur von $T_s = 26$ K und unter ähnlich experimentellen Bedingungen in Relation zu der dort referenzierten

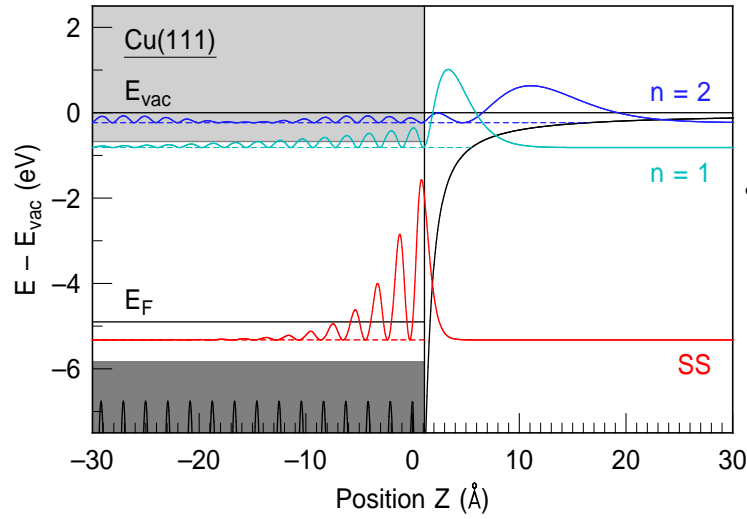


Abb. 2.7: Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi(z)|^2$ der Bildpotentialzustände $n = 1$ und $n = 2$ und des Shockley-Zustands SS an der Cu(111)-Oberfläche. Die schwarze Linie zeigt das Modellpotential nach Chulkov *et al.* [142, 143]. Die hell- bzw. dunkelgrau schattierten Flächen repräsentieren die unbesetzten bzw. besetzten projizierten Volumenbänder am $\bar{\Gamma}$ -Punkt.

Austrittsarbeit von $\Phi_{\text{Cu}(111)} = 4.87$ eV [135, 136] gemessen wurden. Aus gleichem Grund wird sich auf die dort bestimmten eher längeren Lebensdauern $\tau_1 = 20$ fs, $\tau_2 = 24$ fs bezogen.

Zur Veranschaulichung sind in Abbildungen 2.7 die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Oberflächenzustände an der Cu(111)-Oberfläche am $\bar{\Gamma}$ -Punkt dargestellt. Diese wurden durch numerisches Lösen der stationären Schrödingergleichung mit dem eindimensionalen Modellpotential nach Chulkov *et al.* berechnet, welches das eines quasifreien Elektrons stetig differenzierbar in das Bildpotential im Vakuum überführt [142, 143]. Für Details dazu sei an dieser Stelle auf Anhang C.1 verwiesen.

2.3.2 Epitaktische Cu(111)-Schichten auf Ru(0001)

Für Experimente zur Untersuchung des Einflusses dünner Heliumfilme auf die Elektrodynamik an der Cu(111)-Oberfläche wurde diese als dicke Schicht epitaktisch auf einen Ru(0001)-Kristall aufgewachsen. Dieses Vorgehen hat gegenüber dem Einsatz eines Cu(111)-Einkristalls vielerlei Vorteile:

So konnte die erfolgreiche Präparation und die Stabilität von dünnen Helium-Filmen auf diesem Substrat bereits vor dem vorliegenden Experiment ausgiebig untersucht werden [97]. Dafür ist aber eine sehr gute Wärmeankopplung der Probe an den Kryostaten von entscheidender Bedeutung. Die dafür notwendige Schweißung der Probe an einen Haltestab ist aufgrund der sehr guten Wärmeleitfähigkeit des Kupfer-

fers äußerst problematisch und führt beim Einsatz eines relativ weichen Einkristalls in der Regel zu einer Verletzung der Gitterstruktur [24, 144]. Dies stellt im Gegensatz dazu bei dem wesentlich härteren Ru(0001)-Kristall kein Problem dar. Da sich neben Kupfer auch andere Metalle wie Silber sehr gut auf einem Ru(0001)-Kristall aufdampfen lassen, führt diese Wahl darüber hinaus zu einer flexibleren Substratauswahl. Zudem vereinfacht sich die Präparation einer sauberen Cu(111)-Oberfläche, die sich somit im Wesentlichen auf das Entfernen der alten Schicht durch Heizen und erneutes Aufdampfen beschränkt.

Die Kupferschicht wächst in der ersten Monolage (ML) in Cu(111)-Struktur pseudomorph auf der hexagonalen Struktur (siehe Abschnitt 2.4.1) des Rutheniums [145–147], dessen Gitterkonstante an der Oberfläche von $a_{\text{Ru}} = 2.706 \text{ \AA}$ sich um etwa 5.5 % von der des Kupfers von $a_{\text{Cu}, 2d} = 2.556 \text{ \AA}$ sehr deutlich unterscheidet [146]. In Messungen der Austrittsarbeit und dem Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid [145, 148] in Abhängigkeit der Kupferschichtdicke zeigt sich, dass die Kupferschicht schon nach etwa 5 Lagen vollständig relaxiert und die Eigenschaften der Cu(111)-Oberfläche erreicht sind. Untersuchungen mittels Rastertunnelspektroskopie [147] zeigen, dass sich der Shockley-Zustand für 8 Monolage in seiner energetischen Lage nicht mehr vom Cu(111)-Einkristall unterscheidet, was dieses Ergebnis bekräftigt. Adsorptionsmessung von Kohlenmonoxid mittels Molekularstrahltechnik deuten darauf hin, dass das Ru(0001)-Substrat erst ab etwa 20 ML keinen Einfluss mehr hat [149]. Wie es in den experimentellen Details in Abschnitt 3.1.5 genauer beschrieben wird, beträgt die im vorliegenden Experiment benutzte Schichtdicke des Kupfers mehrere 100 ML und kann somit als Cu(111)-Festkörper betrachtet werden.

2.3.3 Die heliumbedeckte Cu(111)-Oberfläche

Helium besitzt als leichtestes der Edelgase mit der Ordnungszahl 2 lediglich ein vollbesetztes 1s-Orbital. Die enge Bindung der Elektronen an den Kern führt zu einer äußerst geringen atomare Polarisierbarkeit von $\alpha = 0.21 \text{ \AA}^3$ [96], weswegen die Wechselwirkung zwischen zwei Heliumatomen, die nur über Van-der-Waals-Kräfte möglich ist, in der Größenordnung der Nullpunktenergie der Heliumatome liegt [101]. Aus diesem Grund existiert selbst bei einer Temperatur von $T = 0 \text{ K}$ bei Normaldruck keine feste Heliumphase, wie das Phasendiagramm des ^4He -Isotops in Abbildung 2.8 (a) erkennen lässt. Der Übergang zum Festkörper findet erst unter einem Druck oberhalb von etwa $p \approx 25 \text{ bar}$ statt. Darunter befindet es sich in gasförmigem Zustand, geht bei ausreichend geringer Temperatur (4.2 K bei Normaldruck [101]) in die flüssige Phase (He I) über und wird unterhalb der kritischen Temperatur von $T = 2.17 \text{ K}$ [101] suprafluid (He II). Im kristallinen Zustand bildet sich eine hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp) aus, bei bestimmten Bedingungen kommt aber auch die flächenzentrierte (fcc) und raumzentrierte (bcc) kubische Geometrie vor. Da die de Broglie-Wellenlänge des Heliums in der Größenordnung der Gitterabstände liegt, sind die Heliumatome stark

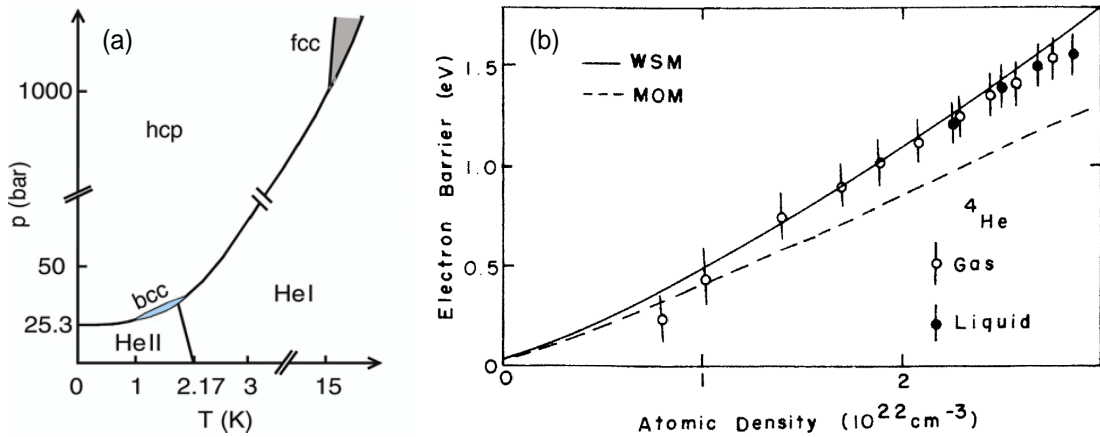


Abb. 2.8: (a) Phasendiagramm von ^4He entnommen aus [96], (b) Abhängigkeit der Barrierenhöhe $E_{\text{barr}} = -EA$ von der He-Dichte n_{He} aus [98]

delokalisiert, weshalb man es auch als Quantenfestkörper bezeichnet [96].

Da Metalle im allgemeinen eine sehr hohe Polarisierbarkeit aufweisen, ist die Van-der-Waals-Wechselwirkung stark genug, sodass Helium auch unter Ultrahochvakuumbedingungen auf Metall physisorbieren kann [150]. So zeigten Desorptionsexperimente an Heliumschichten auf der (111)-Oberfläche von Platin, dass die erste Lage eine Bindungsenergie von nur 9.0 meV aufweist [151, 152]. Abschätzungen der Bindungsenergie der zweiten Lage belaufen sich auf nur 2.3 meV, was einer Desorptionstemperatur von 1.2 K entspricht und knapp über der im vorliegenden Experiment erreichbaren Minimaltemperatur der Probe liegt. Dass die Präparation der Bilage mit der benutzten Apparatur möglich ist, wurde durch Desorptionsexperimente an der Pt(111)-Oberfläche gezeigt [153], und auf andere Substrate durch Vergleich der Photoemissions-Spektren übertragen [97]. Auf Cu(111) beträgt die Bindungsenergie der Monolage lediglich 3.55 meV und die Bilage bildet sich nur unvollständig aus [97]. Die interatomare Wechselwirkung der Heliumatome, welche dem harter Kugeln sehr nahe kommt [96], sollte sich vom Kristall nur wenig unterscheiden, weshalb davon auszugehen ist, dass die Heliumadsorbatlagen eine dichtgepackte hexagonale Schichtstruktur ausbilden (Abbildung 2.9 (b)). Der geometrische Abstand zwischen Metall und erster Lage beträgt $d_{\text{Cu-He}} = 2.70 \text{ \AA}$. Der Abstand zwischen erster und zweiter Lage sowie der laterale Nächste-Nachbar-Abstand entsprechen den Werten $c_{\text{He}}/2 = 2.91 \text{ \AA}$ bzw. $a_{\text{He}} = 3.57 \text{ \AA}$ des Kristalls. Diese Parameter konnten durch Vergleich von theoretischen und experimentellen Werten für die Ionisationsenergie von Helium-Adsorbatschichten gewonnen werden [97]. Sie sind mit 23.25 eV für die Mono- und 23.83 eV für die Bilage deutlich geringer als in der Gasphase (24.6 eV [154]) und resultieren aus der Abschirmung des bei der Photoemission entstehenden Loches durch die Metallelektronen.

Da das Leitungsband aufgrund der negativen Elektronenaffinität oberhalb des Vakuumniveaus liegt, stellt die Heliumschicht vor der Metalloberfläche eine enorm hohe

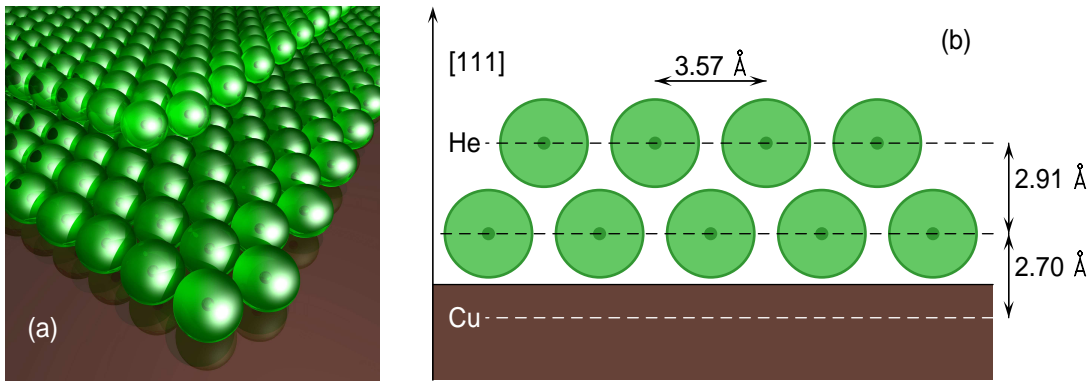


Abb. 2.9: (a) Geometrische Struktur und (b) Lagenabstände von He-Schichten auf einem Cu(111)-Substrat nach [97]

Barriere für die Bildpotentialzustände dar. Die Höhe der Barriere für flüssiges Helium konnte experimentell durch Sommer zu $EA_{\text{He}} = -1.3$ eV bestimmt werden [2], was in Übereinstimmung mit theoretischen und experimentellen Werten ist [98], die in Abbildung 2.8 (b) gezeigt sind. Dieser Wert liegt somit bei dem von kristallinem Neon von $EA_{\text{Ne}} = -1.3$ eV [22], was für eine kondensierte Heliumphase als zu gering erscheint, da erwartet werden kann, dass der steigenden Trend des Affinitätsniveaus von Xe zu Ne analog dem Trend der Polarisierbarkeit folgt. Aufgrund der höheren Dichte in der Schicht als in der Flüssigkeit und der dadurch größere Abstoßung der Heliumatome untereinander ist eine Anhebung der Barriere durchaus plausibel. Die geometrischen Abstände lässt sich eine Dichte der Heliumschicht auf Cu(111) von $n_{\text{He}} = 3.1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ gewinnen, die für den Fall einer Monolage sicherlich nur bedingt eine sinnvolle Angabe darstellt. Durch Extrapolation erhält man aus Abbildung 2.8 (b) damit eine Elektronenaffinität von $EA_{\text{He}} = -1.73$ eV. Durch die geringe Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_{\text{He}} = 1.0555$ (flüssig) [47] sollte zum einen das Bildpotential des Metallsubstrats nur unmerklich abgeschirmt werden, und zum anderen ist nicht zu erwarten, dass die damit verbundenen geringe Polarisierbarkeit die Bindung der Elektronen in Bildpotentialzuständen wesentlich verstärkt. Die Heliumschicht sollte also vor allem aufgrund der großen Barriere zu einer starken Entkopplung der Bildpotentialzustände von der Metalloberfläche führen.

2.4 Das System Graphen auf Ruthenium

2.4.1 Die saubere Ru(0001) Oberfläche

Ruthenium gehört mit seiner Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$ zu den 4d-Übergangsmetallen. Es kristallisiert in der Struktur einer hexagonal dichtesten Kugelpackung (siehe Abbildung 2.10 (a)) mit den Gitterkonstanten $a_{\text{Ru}} = 2.704 \text{ \AA}$ und $c_{\text{Ru}} = 4.282 \text{ \AA}$ [155]. Somit weist die Oberfläche in (0001)-Richtung ebenfalls eine hexagonale Struktur auf. Im Gegensatz zum Kupfer ist die äußere d-Schale nicht vollständig gefüllt, weshalb die daraus abgeleiteten d-Bänder im Bereich des Fermi-niveaus liegen. Die flache Dispersion dieser Bänder, die bis etwa 1.6 eV über das Fermi-niveau reichen, führt in diesem Energiebereich zu einer sehr hohen Dichte an unbesetzten Zuständen, was anhand von *first principle* Rechnungen [132] in Abbildung 2.10 (c) erkennbar ist.

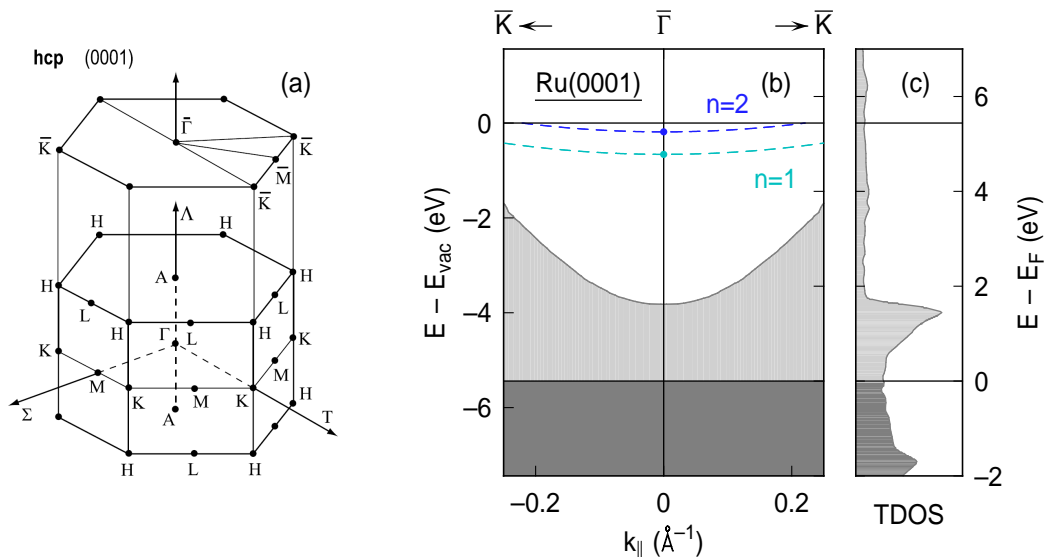


Abb. 2.10: (a) Brillouinzone und Oberflächenbrillouinzone für Ru(0001) entnommen aus [129]. (b) auf die (0001)-Oberfläche projizierte Volumenbandstruktur von Ru entlang der $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} -Richtung nach Holzwarth und Chelikowsky [156]. Das Minimum des Leitungsbandes am $\bar{\Gamma}$ -Punkt liegt bei etwa $E - E_F = 11.0 \text{ eV}$ [111] (nicht gezeigt). Die Bildpotentialzustände liegen somit gänzlich innerhalb der projizierten Volumenbandlücke. Deren Energien wurden [128] entnommen. Aus Mangel an Informationen über die effektiven Massen wurden diese hier mit $m_{\text{eff}} = 1$ zu denen freier Elektronen gewählt. (c) zeigt die totale Zustandsdichte nach Rechnungen aus [132].

Abbildung 2.10 (b) zeigt die auf die (0001)-Oberfläche projizierte Bandstruktur von Ruthenium nach [156]. Oberhalb der unbesetzten Volumenzustände (hellgrau) erstreckt sich die sp-Bandlücke bis 11.0 eV über das Fermi-niveau [157]. Experimentelle Werte für die Austrittsarbeit dieser Oberfläche reichen von $\Phi_{\text{Ru}(0001)} = 5.27$ bis 5.52 eV

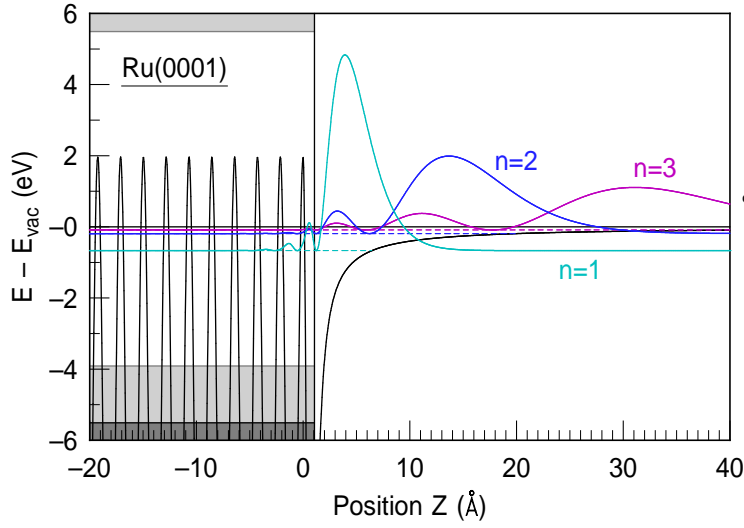


Abb. 2.11: Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi(z)|^2$ der Bildpotentialzustände $n = 1$, $n = 2$ und $n = 3$ an der Ru(0001)-Oberfläche. Die schwarze Linie gibt das Modellpotential nach Chulkov *et al.* [142, 143] wieder. Die unbesetzten bzw. besetzten projizierten Volumenbänder am $\bar{\Gamma}$ -Punkt sind durch die hell- bzw. dunkelgrau schattierten Flächen gekennzeichnet.

[95, 158–160]. Ähnlich der Oberfläche von Cu(100) befinden sich das Vakuumniveau und die daran gebundenen Bildpotentialzustände mit $E_1 - E_{\text{vac}} = -0.66$ bis -0.64 eV [95, 128] und $E_2 - E_{\text{vac}} = -0.19$ eV [128] inmitten der sp-Bandlücke.

Deshalb besitzen diese nur einen sehr geringen Überlapp der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi_n(z)|^2$ mit dem Festkörper, wie es in Abbildungen 2.11 zu erkennen ist. Diese wurde jeweils aus Rechnungen unter Benutzung eines eindimensionalen Modellpotentials gewonnen, das im Rahmen dieser Arbeit auf der Basis des Modellpotentials nach Chulkov *et al.* [142, 143], für Ru(0001) entwickelt wurde¹. Die experimentellen inelastischen Lebensdauern $\tau_1 = 11$ fs und $\tau_2 = 57$ fs sind dennoch vergleichsweise kurz, da der Phasenraum für Elektron-Loch-Paar-Anregung durch die hohe Zustandsdichte nahe dem Fermi-niveau sehr groß ist [65, 128].

Ein weiteres Charakteristikum der Ru(0001)-Oberfläche stellt ein kristallinduzierter Oberflächenzustand innerhalb des oberen unbesetzten d-Band-Komplexes dar, welcher aufgrund seiner Entartung mit den Volumenzuständen eine Oberflächenresonanz (*SR*, *Surface Resonance*) ist [161]. Experimentell ist dieser aber nicht sonderlich gut charakterisiert, was anhand einer großen Streuung der ermittelten Energien ersichtlich ist. So wurde seine energetische Lage mittels STS zu $E_{SR} - E_F =$

¹ Die Parameter des Modellpotentials im Bereich des Metalls wurden so gewählt, dass die Volumenbandlücke des Ru(0001)-Substrats am $\bar{\Gamma}$ -Punkt im Modell quasifreier Elektronen korrekt beschrieben wird. Die Parameter des vakuumseitigen Potentials wurden zum einen so angepasst, dass die Bindungsenergien der ersten drei Bildpotentialzustände am $\bar{\Gamma}$ -Punkt nach [128] korrekt wiedergegeben werden. Zum anderen wurden sie so bestimmt, dass die Position der Spiegelebene z_{im} mit dem halben Lagenabstand des Rutheniums $d_{\text{met}}/2 = c_{\text{Ru}}/4$ zusammenfällt (vgl. Anhang C.1)

0.11 eV oberhalb des Ferminiveaus bestimmt, was durch Rechnungen, die einen deutlichen p_z -Charakter aufzeigen, bestätigt werden konnte [147]. Inverse Photoemissions-Experimente [162, 163] zeigten im Bereich von $E - E_F \approx 0$ bis 1 eV sogar zwei Zustände, die aber als Volumenübergänge der oberen d-Bänder gedeutet wurden. Zusätzlich trat auch ein Oberflächenzustand bei $E - E_F \approx 2$ eV auf. Durch aktuelle winkelaufgelöste inverse Photoemission-Experimente konnten bis etwa 1 eV über dem Fermi-niveau mehrere unbesetzte Zustände ermittelt werden, die ebenfalls den Volumenübergängen zugeordnet wurden [164]. Das in dieser Arbeit zur Berechnung der Bildpotentialzustände anhand der Modellpotentiale verwendete Programm `image.f` (vgl. Anhang C) kann solch einen Zustand nicht reproduzieren, da es nicht prinzipiell für die Bestimmung Shockley-artiger Oberflächenresonanzen ausgelegt ist.

2.4.2 Graphen

Kohlenstoff besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{He}] 2s^2 2p^2$, womit es prinzipiell Bindungen zu zwei Bindungspartnern eingehen kann. Der Energiegewinn durch Erhöhung der Koordinationzahl auf vier Bindungspartner kann den energetischen „Aufwand“ zur Bildung von vier tetraedrischen sp^3 -Hybridorbitalen überkompensieren, sodass in der Natur häufig diese Form des Kohlenstoffs zu finden ist. In der reinsten Form bildet Kohlenstoff so einen Diamantkristall, der durch die vier kovalenten σ -Bindungen untereinander eine enorme Festigkeit aufweist. Häufig existiert z.B. in ungesättigten Kohlenwasserstoffen daneben aber auch die sp^2 -hybridisierte Form. Dies zeichnet sich durch drei in der xy -Ebene liegende sp^2 -Hybridorbital mit einem Abstand von je 120° zueinander und einem unverändertem senkrecht dazu orientiertem p_z -Orbital aus. Binden sich Kohlenstoffatome über kovalente σ -Bindungen in dieser Konfiguration untereinander, so entsteht ein Honigwaben-artiges planares Gitter, welches als Gra-

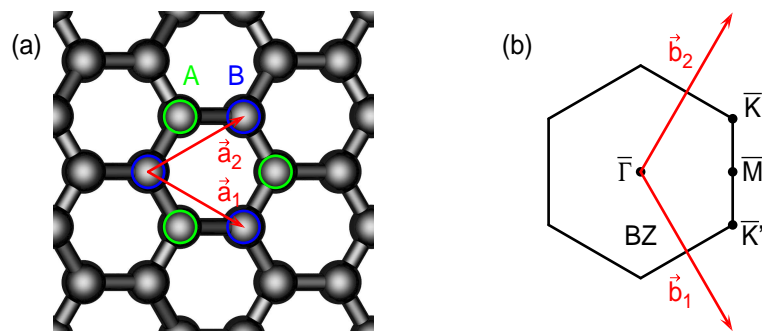


Abb. 2.12: Geometrische Struktur von Graphen: (a) zeigt die beiden Einheitsvektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 des zweidimensionalen Gitters mit zweiatomiger Basis A und B. Die zugehörige Struktur im reziproken Raum ist in (b) dargestellt. Neben den Einheitsvektoren \mathbf{b}_1 und \mathbf{b}_2 sind die ausgezeichneten Punkte $\bar{\Gamma}$, \bar{K} , \bar{K}' und \bar{M} der Oberflächenbrillouinzone (BZ) abgebildet.

phen bekannt ist. Die starke kovalente Bindung resultiert dabei entlang der Ebene in der höchsten für ein Material jemals ermittelten Zugfestigkeit [165]. Die Bindung zwischen Graphenlagen, aus welchen das Volumenmaterial Graphit aufgebaut ist, ist aber aufgrund der nur geringen Van-der-Waals-Wechselwirkung sehr schwach.

Wie Abbildung 2.12 (a) zeigt, kann die geometrische Struktur über die beiden Basisvektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 und einer zweiatomigen Basis A und B beschrieben werden. Der Abstand der nächsten Nachbarn in diesem Gitter beträgt $a_{g,NN} = 1.42 \text{ \AA}$ und die Länge der Basisvektoren entsprechend $a_g = 2.46 \text{ \AA}$ [166]. Im reziproken Raum ergibt sich dadurch eine hexagonale Struktur mit den Einheitsvektoren \mathbf{b}_1 und \mathbf{b}_2 . Die Struktur der ersten Oberflächenbrillouinzone mit den ausgezeichneten Punkten $\bar{\Gamma}$, \bar{K} , \bar{K}' und \bar{M} ist in Abbildung 2.12 (b) dargestellt.

Vielmehr noch als durch seine mechanischen Eigenschaften rückte Graphen gerade in den letzten Jahren aufgrund seiner besonderen elektronischen Struktur in den Mittelpunkt des Interesses. Die Molekülorbitale der C-C-Bindungen bilden in der Bandstruktur jeweils drei bindende σ - und antibindende σ^* -Bänder. Die Elektronen der p_z -Orbitale bilden ein konjugiertes delokalisiertes π -System, welches für den Ladungsträgertransport des Graphens in der Ebene verantwortlich ist, der sich durch eine besonders hohe Ladungsträgermobilität auszeichnet [28]. Die π - und π^* -Bänder lassen sich sehr gut mittels *Tight-Binding*-Methode beschreiben [167, 168], was in Abbildung 2.13 (a) schematisch dargestellt ist.

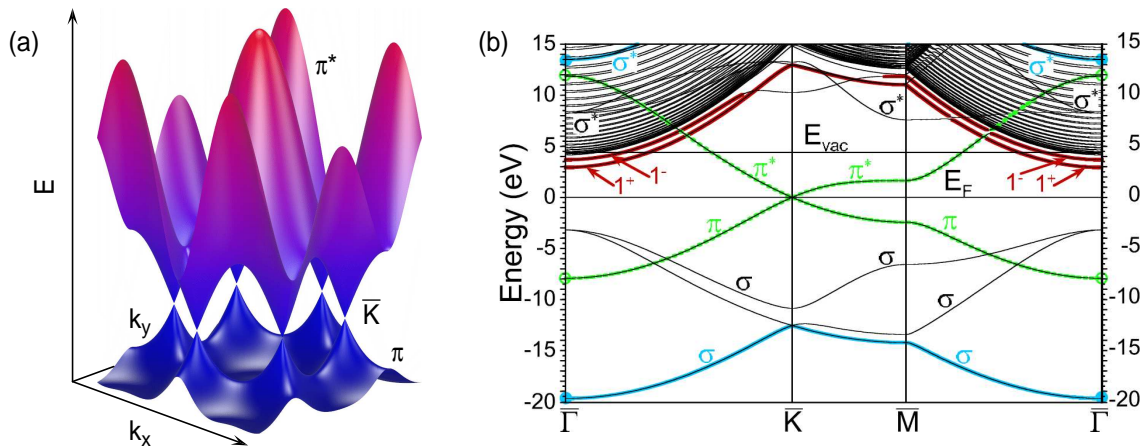


Abb. 2.13: (a) π -Bandstruktur von Graphen nach Berechnung mittels *Tight-Binding*-Modell nach [168]. In (b) ist der Verlauf der bindenden σ - und π -Bänder sowie der antibindenden σ^* - und π^* -Bänder entlang der Hochsymmetrierichtungen der Oberflächenbrillouinzone nach Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie gezeigt. Die beiden ersten Bildpotentialzustände $n = 1^+$ und $n = 1^-$ sind durch rote Linien hervorgehoben. Die Abbildung (b) wurde [169] entnommen.

Besonders auffällig ist dabei die Form der π - und π^* -Bänder an den Eckpunkten (\bar{K} - und \bar{K}' -Punkten) der Oberflächenbrillouinzone. Das Valenz- und das Leitungsband berühren sich dort am Fermineau in genau einem Punkt, weshalb Graphen zu den Halbleitern ohne Bandlücke bzw. den Halbmetallen ohne Bandüberlapp zählt [30]. Die Untergitter A und B führen zu einer Inäquivalenz der benachbarten \bar{K} - und \bar{K}' -Punkte, weshalb die Wellenfunktion der Elektronen einen formalen Pseudospin trägt [28]. Ungewöhnlicherweise folgt die Dispersion in einem kleinen k -Bereich um diese Punkte einem linearen Zusammenhang $E(k) = \hbar k v_F$ mit einer Fermigeschwindigkeit von $v_F \approx c/300$ [170]. Die Ladungsträger verhalten sich also quasi wie relativistische masselose Teilchen, die durch die Dirac-Gleichung beschrieben werden. Aufgrund dieser Analogie werden die konische π -Bandstruktur an den \bar{K} - und \bar{K}' -Punkten auch *Dirac Cones* und die Ladungsträger *Dirac Fermionen* genannt [28, 168].

Bildpotentialzustände an Graphen

Die elektronische Struktur von Graphen ist auch besonders im Zentrum der Oberflächenbrillouinzone von großem Interesse. Wie aus Abbildung 2.13 (b) hervorgeht, weist freistehendes Graphen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt eine Bandlücke auf. Als zweidimensionaler Festkörper besitzt es naturgemäß zwei äquivalente Oberflächen, was gerade für die Existenz von Bildpotentialzuständen gravierende Auswirkungen hat. Für deren Ausbildung ist maßgeblich die Polarisierbarkeit, also die Verschiebung von Ladungsträgern entlang der Oberfläche, ausschlaggebend. Aufgrund der hohen Ladungsträgermobilität von Graphen kann deshalb angenommen werden, dass sich die Schicht im statischen Grenzfall quasi wie eine Metall mit $\varepsilon \approx \infty$ verhält. Diese These wird dadurch gestützt, dass der erste Bildpotentialzustand $n = 1$ auf Graphit (HOPG, *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) dem an einer idealen Metalloberfläche entspricht, da er mit einem Quantendefekt von $a = 0$ bei einer Energie von $E_1 - E_{\text{vac}} = -0.85$ eV (vgl. Abschnitt 2.1.2) liegt. An beiden Oberflächen kann deshalb jeweils eine Rydberg-artige Serie von Bildpotentialzuständen auftreten, die relativ zum Vakuumniveau gebunden sind, welches aufgrund einer Austrittsarbeit von $\Phi_g = 4.48$ eV [171] in der Bandlücke liegt. Die Eigenzustände ergeben sich als symmetrische bzw. antisymmetrischen Superposition beider Serien, die in Folge dessen eine doppelte Rydberg-artige Serie von Bildpotentialzuständen mit gerader (+) und ungerader (−) Parität bzgl. Spiegelung an der Graphenebene bilden.

In Abbildung 2.14 sind jeweils die Wahrscheinlichkeitsdichten der ersten beiden Zustände beider Serien gezeigt. Diese wurden in einem eindimensionalen Modellpotential numerisch berechnet, welches im Zuge der vorliegenden Arbeit für die Modellierung der elektronischen Struktur an der Oberfläche von Graphen/Ru(0001) entwickelt wurde (siehe Anhang C.2). Man kann erkennen, dass die Ausdehnung der Wellenfunktionen ungerader Parität jeweils größer ist als die gerader. Ebenso sind die Bindungsenergien der Zustände der ungeraden Serie stets geringer als die mit gerader

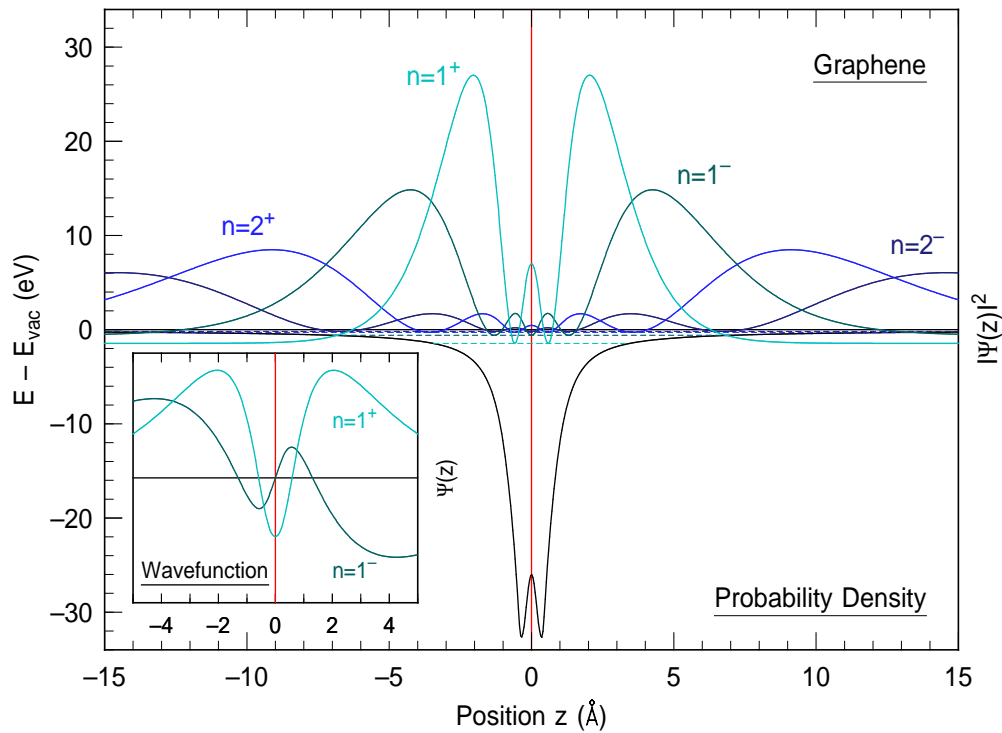


Abb. 2.14: Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $|\psi(z)|^2$ der Bildpotentialzustände $n = 1^+$, $n = 1^-$, $n = 2^+$ und $n = 2^-$ an den beiden Oberflächen einer freistehenden Graphenschicht (rote Linie). Das eindimensionale Modellpotential ist durch eine schwarze Linie dargestellt. Das Inset zeigt zur Verdeutlichung der Symmetrieeigenschaften der Bildpotentialzustände $n = 1^+$, $n = 1^-$ deren Wellenfunktionen $\psi(z)$ nahe der Graphenschicht.

Parität. Die energetischen Positionen relativ zum Vakuumniveau ergeben sich wie in Gleichung 2.20 analog zu denen an einer Metalloberfläche zu [169]

$$E_n^\pm = E_{\text{vac}} - \frac{0.85 \text{ eV}}{(n + a^\pm)^2} . \quad (2.51)$$

Sie betragen für den $(n = 1^+)$ - und $(n = 1^-)$ -Zustand nach den Rechnungen aus angeführten Referenz $E_{1^+} - E_{\text{vac}} = -1.47 \text{ eV}$ und $E_{1^-} - E_{\text{vac}} = -0.72 \text{ eV}$. Ersterer ist damit deutlich stärker gebunden als an einer idealen Metalloberfläche.

Die unterschiedlichen Symmetrieeigenschaften der beiden Serien lassen sich am besten anhand deren Wellenfunktionen veranschaulichen. So erkennt man am Beispiel des $(n = 1^+)$ - und $(n = 1^-)$ -Zustands, die im Inset der Abbildung 2.14 dargestellt sind, dass die antisymmetrische Wellenfunktion $\psi_{1^-}(z)$ des $(n = 1^-)$ -Zustands an der Graphenschicht einen Knoten aufweisen. Für die symmetrische Wellenfunktion $\psi_{1^+}(z)$ des $(n = 1^+)$ -Zustands ist dies nicht der Fall.

Aus Symmetriegründen haben die von den $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbitalen abgeleiteten σ - und σ^* -Bänder, welche in Abbildung 2.13 (b) als schwarze Linien zu sehen sind,

keinen Einfluss auf die Bildpotentialzustände [169]. Entsprechend korrespondieren die Bildpotentialzustände mit unterschiedlichen Bandlücken. Die für die gerade Serie relevante Bandlücke E_g^+ erstreckt sich zwischen den von den 2s-Orbitalen abgeleiteten σ - und σ^* -Bändern (blau) am Γ -Punkt von $E - E_F = -19.7$ bis 13.5 eV bzw. und die der ungeraden Serie zugehörige Bandlücke E_g^- liegt zwischen den von den $2p_z$ -Orbitalen abgeleiteten π und π^* -Bändern (grün) im Bereich von $E - E_F = -7.8$ bis 11.9 eV [169]. Daraus resultieren die für beide Serien unterschiedlichen Quantendefekte a^\pm , die für die beiden ersten Zustände $n = 1^+$ und $n = 1^-$ Werte von $a_1^+ = -0.2394$ und $a_1^- = 0.0868$ annehmen. Da sie gegenüber dem Zweibandmodell der Metalle hier eher einen phänomenologischen Charakter besitzen, können sie bei der geraden Serie der Bildpotentialzustände sogar negativ sein (vgl. auch Tabelle C.3).

Mittels STS-Experimenten konnten bereits Hinweise auf die Existenz einer doppelten Serie von Bildpotentialzuständen an epitaktischen Graphen auf einem Siliziumkarbid-Kristall gefunden werden [172]. Dies zeigt, dass das Graphen, das dort durch eine Pufferlage vom SiC-Substrat getrennt ist, überwiegend die Eigenschaften von freistehendem Graphen behält, sodass zumindest zwei separierte, aber durch den Stark-Effekt verschobene Zustände $n = 1^+$ und $n = 1^-$ aufgelöst werden konnten, während für höhere Quantennummern n nur ein gemeinsamer Peak auftritt. Im Gegensatz dazu zeigen experimentelle 2PPE- [173] und STS-Untersuchungen [174] und theoretische Ergebnisse [175, 176] an der aufgerollten Variante der Graphenschicht – den *Carbon-Nanotubes* – nur eine Serie der Bildpotentialzustände.

2.4.3 Die graphenbedeckte Ru(0001) Oberfläche

An der Oberfläche von Übergangsmetallen führt die Hybridisierung des π -Systems von Graphen mit den d-Bändern der Übergangsmetalle im Vergleich zu anderen Substraten zu einer relativ starken Bindung. Dabei nimmt die Stärke der Bindung beispielsweise auf den (111)-Oberflächen von Iridium über Platin und Rhodium bis hin zur (0001)-Oberfläche von Ruthenium zu [177]. Während bei Ir(111) die Bindung zum Graphen vorwiegend von einer schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkung dominiert wird [178], weist sie bei Ru(0001) eher kovalenten Charakter auf [177, 179].

Die Gitterkonstante von Graphen von $a_g = 2.46$ Å und die des Oberflächengitters von Ru(0001) von $a_{Ru} = 2.704$ Å weisen einen relativ großen Unterschied von etwa 10 % auf. Aufgrund der enormen Zugfestigkeit in der Ebene wächst die epitaktische Graphenschicht aber nicht pseudomorph auf dem Ru(0001)-Substrat, sodass die relative Lage der Kohlenstoff- und Rutheniumatomen mit einer Periode von einigen Gitterkonstanten variiert. Dabei tritt eine Kommensurabilität höherer Ordnung auf, was zur Ausbildung einer Moiré-Überstruktur mit einer Periodizität von etwa 30 Å führt. Experimentell und durch theoretische Überlegungen konnten dazu verschiedene Größen der Einheitszelle dieser Überstruktur von Graphen/Ru(0001), das im Folgenden auch als g/Ru(0001) bezeichnet wird, gefunden werden. Viele Ergebnisse deuten

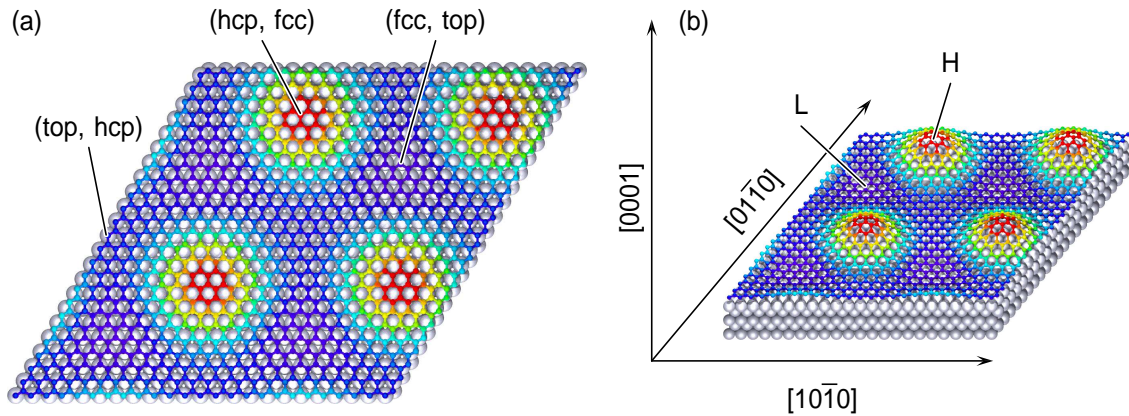


Abb. 2.15: (a) Aufsicht auf die $(25 \times 25)/(23 \times 23)$ -Einheitszelle der Graphen/Ru(0001) Moiré-Überstruktur. Die drei verschiedenen Bereiche (top, hcp), (hcp, fcc) und (fcc, top) sind gekennzeichnet. (b) Perspektivische Darstellung der Einheitszelle. Der Höhenverlauf der Graphenschicht von den Tälern (L) bis hin zu den Hügeln (H) ist mittels Farbgradienten verdeutlicht und übertrieben dargestellt.

darauf hin, dass dabei 12 Kohlenstoff-Hexagone auf 11 Rutheniumeinheitszellen kommen ($(12 \times 12)/(11 \times 11)$ -Überstruktur) [179–185]. Anhand von STM-Experimenten konnte auch auf eine $(11 \times 11)/(10 \times 10)$ -Überstruktur geschlossen werden [186], LEED-Untersuchungen erwägen sogar eine $(13 \times 13)/(12 \times 12)$ -Überstruktur [187]. Aktuelle Messungen mit hochauflösender Oberflächen-Röntgenbeugung (SXR, *Surface X-Ray Diffraction*) kommen allerdings zu dem Ergebnis, dass die Moiré-Einheitszelle eine viel größere $(25 \times 25)/(23 \times 23)$ -Überstruktur aufweist, die aus vier fast identischen $(12.5 \times 12.5)/(11.5 \times 11.5)$ -Untereinheiten aufgebaut ist, welche in LEED-Aufnahmen durch eine hexagonale Struktur von Satellitenspots um die Graphenhauptspots erkennbar sind [188, 189] (siehe Abbildung 3.17).

Einen solche $(25 \times 25)/(23 \times 23)$ -Moiré-Einheitszelle, die in der vorliegenden Arbeit als Grundlage dient, ist in Abbildung 2.15 (a) gezeigt. Geometrisch bedingt gibt es drei verschiedenen Möglichkeiten, wie die beiden Kohlenstoffatome der Grapheneinheitszelle zum den Rutheniumatomen angeordnet sein können. Einerseits können beide Kohlenstoffatome zwischen drei Rutheniumatomen (*hollow*-Plätze) positioniert sein (hcp, fcc). Dabei unterscheidet man ob, in der zweiten Rutheniumlage darunter ein Atom liegt (hcp) oder nicht (fcc). Andererseits kann sich ein Kohlenstoffatom auch über einem Rutheniumatom befinden (*on-top*), während das andere einen *hollow*-Platz einnimmt ((top, hcp) und (fcc, top)). Die unterschiedlichen Adsorptionsplätze sind mit unterschiedlich starker Bindung zwischen Substrat und Graphen korreliert. So ist diese bei (fcc, top) am stärksten und bei (hcp, fcc) am geringsten [179]. Die daraus resultierenden unterschiedlichen Bindungslängen führen dazu, dass die Überstruktur mit einer geometrischen Korrugation senkrecht zur Oberfläche verbunden ist. Pro $(12.5 \times 12.5)/(11.5 \times 11.5)$ -Untereinheiten kommt es zur Ausbildung eines „Hü-

gels“ (H, *High-Areal*) und eines „Tals“ (L, *Low-Areal*), wie es in Abbildung 2.15 (b) gezeigt ist. Anpassung der experimentellen Daten aus LEED-, STM-, und SXRD-Untersuchungen an theoretische Modelle geben Aufschluss über die Stärke der Korru-gation [179, 185, 187, 189, 190]. So beträgt der minimale Abstand des Graphens von der obersten Rutheniumschicht durch die starke Kopplung nur $d_{\text{Ru-g}} = 2.1$ bis 2.3 \AA , während die Amplitude zu $d_{\text{H-L}} = 1.5$ bis 1.7 \AA bestimmt werden konnte. Dieser Arbeit werden deshalb die Bindungsabstände von $d_{\text{Ru-g,L}} = 2.2 \text{ \AA}$ und $d_{\text{Ru-g,H}} = 3.7 \text{ \AA}$ zugrunde gelegt. Die Gitterkonstante des Graphens wird gegenüber der freistehenden Schicht auf $a_g = 2.49 \text{ \AA}$ leicht vergrößert [189]. Außerdem konnte auf eine gewisse, dem Graphen gegenphasige, Korru-gation des Rutheniums geschlossen werden, deren Amplitude 0.19 bis 0.26 \AA beträgt und innerhalb weniger Atomlagen in den Festkörper hinein abklingt [187, 189].

Die starke chemische Wechselwirkung zwischen Graphen und Ru(0001) bestätigt sich auch in winkelaufgelösten UPS-Experimenten, die zeigen, dass die π -Bandstruktur des Graphens stark gestört ist [191, 192]. Das äußert sich dadurch, dass das π -Band um etwa -2.6 eV [192] gegenüber dem freistehendem Graphen energetisch deutlich abgesenkt ist und dass sich durch Aufspalten der π - und π^* -Bänder an den *Dirac-Cones* eine Bandlücke ausbildet. Durch Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie konnte diese starke Modifikation den L-Arealen zugeschrieben werden, während die Bandstruktur in den H-Arealen eher dem freistehenden Graphen gleicht [191]. Es zeigt sich, dass trotz eines Ladungstransfer vom Metall in die Graphenschicht die Austrittsarbeit gegenüber der sauberen Ru(0001)-Oberfläche deutlich abgesenkt ist. Die lokalen Austrittsarbeiten der L- und H-Areale konnte zu $\Phi_{\text{g/Ru(0001),L}} = 3.9 \text{ eV}$ und $\Phi_{\text{g/Ru(0001),H}} = 4.14 \text{ eV}$ bestimmt werden [191], während eine ältere UPS-Studie

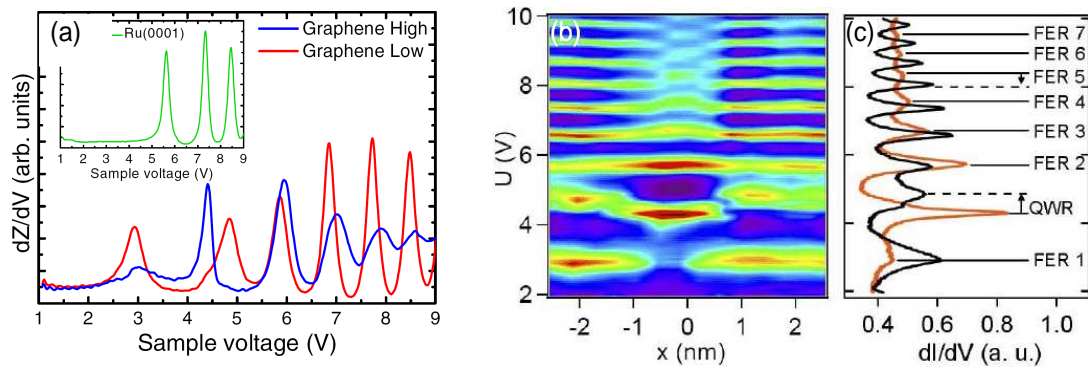


Abb. 2.16: STS-Spektren von Graphen/Ru(0001): (a) dI/dV -Spektrum in den L- (rot) und H-Arealen (blau) von Borca *et al.*, entnommen aus [42]. Das Inset zeigt das Spektrum der sauberen Ru(0001)-Oberfläche. (b) orts aufgelöstes dI/dV -Spektrum und (c) einzelne Schnitte in den L- (schwarz, $x = 2.0 \text{ nm}$) und H-Arealen (orange, $x = -0.2 \text{ nm}$) von Zhang *et al.*, entnommen aus [43].

eine globale Austrittsarbeit von $\Phi_{g/\text{Ru}} = 4.5$ eV lieferte [193].

Aus der auf die (0001)-Oberfläche projizierten Volumenbandstruktur von Ruthenium aus Abbildung 2.10 ist ersichtlich, dass das Vakuumniveau auch auf der graphenbedeckten Ru(0001)-Oberfläche am $\bar{\Gamma}$ -Punkt in der Bandlücke liegt. Aufgrund der hohen Polarisierbarkeit des Graphens ist deshalb zu erwarten, dass auch hier Bildladungszustände existieren, was auch durch zwei unabhängigen STS-Untersuchungen von Borca *et al.* [42] und Zhang *et al.* [43] bestätigt werden konnte. Beide Experimente zeigen vergleichbare Spektren (Abbildung 2.16), die zwei Serien von Stark-verschobenen Zuständen aufweisen, die in Form und energetischer Position in den L- und H-Arealen verschieden sind. Nach Interpretation von Borca *et al.* und Zhang *et al.* sind die beiden Serien, wie man es zunächst vermuten könnte, nicht ein Resultat der Spiegelsymmetrie wie auf freistehendem Graphen (vgl. Abschnitt 2.4.2), sondern korrespondieren mit der unterschiedlichen elektronischen Struktur der L- und H-Areale. Dabei führt nach Borca *et al.* der starke Einfluss des Rutheniumsubstrates zu einer energetischen Anhebung der antisymmetrischen Bildpotentialzustände (–) über das Vakuumniveau hinaus, sodass nur eine einzige Rydberg-artige Serie der symmetrischen Zustände (+) auftritt [42]. Sie ordnen diese Serie den Peaks im STS-Spektrum oberhalb einer Probenspannung von $V \approx 4$ V zu, die in ihrer energetischen Lage den lokalen Austrittsarbeiten der Hügel und Täler folgen. Die Abweichung des ersten Bildpotentialzustands von diesem Trend wird dadurch erklärt, dass dieser durch die räumliche Einschränkung (*Confinement*) zwischen der Graphenlage und dem Substrat in den L-Arealen energetisch angehoben wird und durch eine weitere Ausdehnung ins Vakuum einem stärkeren Stark-Effekt unterliegt. Der Zustand bei etwa $V \approx 3$ V wird einer Oberflächenresonanz der Ru(0001)-Oberfläche zugeschrieben, die bei sauberen Ru(0001) knapp unterhalb der projizierten Volumenbandlücke liegt und auf ähnliche Weise wie der ($n = 1^+$)-Zustand energetisch angehoben wird und mit diesem zum einem neuen Grenzflächenzustand hybridisiert, weshalb man ihn nur in den L-Arealen vorfindet [42]. Im Gegensatz dazu ordnen Zhang *et al.* den Zustand bei $V \approx 3$ V dem ersten Bildpotentialzustand (bzw. FER) zu, sodass die gesamte Serie dem Trend der lokalen Austrittsarbeit folgt. Der zweite Zustand bei $V \approx 4$ V wird als Quantentopfresonanz (QWR, *Quantum Well Resonance*) gedeutet, welcher in der Potentialmulde zwischen Graphen und dem Substrat entsteht.

Diese unterschiedliche Interpretation des Ursprungs der experimentell gefunden Zustände ist Anlass einer kontroversen Diskussion [194, 195]. Trotz der verwendeten orts aufgelösten Technik bleiben doch viele der Zuordnung zuträgliche Informationen, wie der Dispersion und der Lebensdauer der Zustände, im Dunkeln. Hier birgt die experimentelle Technik der zeit- und winkelaufgelösten Zweiphotonen-Photoemission trotz der fehlenden Ortsauflösung einen deutlich höheren Informationsgewinn, was die Ergebnisse in Kapitel 5 zeigen werden. Zudem können die Energien der Zustände ohne die bei STS-Experimenten durch den Stark-Effekt auftretende Energieverschiebung wesentlich zuverlässiger bestimmt werden.

Kapitel 3

Experiment

3.1 Experimenteller Aufbau zur Untersuchung von He/Cu(111)

Für die experimentelle Untersuchung der Elektronendynamik an der Oberfläche eines Festkörpers ist eine Ultrahochvakuumkammer (kurz UHV-Kammer) eine unbedingte apparative Voraussetzung. Zudem sind zur Präparation der dünnen Heliumfilme auf Cu(111) Probertemperaturen T_s von unter 1.2 K [151] notwendig. Bei den in der Arbeitsgruppe für 2PPE-Messungen verwendeten flüssig-Helium (LHe) Kryostaten können lediglich minimal 7.5 K [24] bzw. 18 K [144] erreicht werden. Deshalb wurde dieses Experiment in Kooperation mit S. Kossler und P. Feulner von der Technischen Universität München durchgeführt. Dabei konnte auf eine transportable Ultrahochvakuumapparatur zurückgegriffen werden, die speziell zur Untersuchung der elektronischen Struktur von dünnen Heliumschichten auf Metallsubstraten mittels Photoelektronen Spektroskopie entwickelt wurde [97, 153]. Sie wurde an der Philipps-Universität Marburg in den Laborräumen der AG Oberflächendynamik in das bestehende Experiment ZAPES I (**Z**eit**A**ufgelöste **P**hoto**E**lektronen-**S**pektroskopie **I**) integriert, dessen Lasersystem für die Messungen benutzt wurde.

Im Folgenden wird in den Abschnitten 3.1.1 bis 3.1.4 der Aufbau der UHV-Apparatur erläutert und das Lasersystem vorgestellt. Im Speziellen wird die Detektion der Photoelektronen mit dem Flugzeitspektrometer und die anschließende Datenaufnahme besprochen. Abschließend werden in Abschnitt 3.1.5 im Detail die Besonderheiten der Präparation der dünnen Heliumschichten dargestellt. Bei technischen Details dienen dabei die Arbeiten von S. Kossler [97, 153] als Grundlage, auf die für weitergehende Fragen an dieser Stelle verwiesen sei.

3.1.1 UHV System

Die UHV-Apparatur wurde aufgrund ihres Einsatzes an dem Elektronenspeicherring BESSY II in Berlin transportabel ausgelegt, weshalb sie trotz ihrer Vielzahl an experimentellen Möglichkeiten relativ kompakt aufgebaut ist. Sie besteht aus einer Pumpenebene, einer Mess- und Präparationsebene und einer oberen Ebene, die den Kryostaten beherbergt. Evakuiert wird sie von einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Vacuum, $S = 520$ l/s) mit einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Vacuum, $S = 70$ l/s) und einer ölfreien Membranpumpe (Neuberger) als Vorpumpe. Zur Verbesserung des Vakuums während des Messbetriebs steht zudem eine Titansublimationspumpe (Eigenbau) zur Verfügung, deren Strahlungsschild mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Das System erreicht damit nach dem Ausheizen einen Basisdruck von $p = 5 \times 10^{-11}$ mbar.

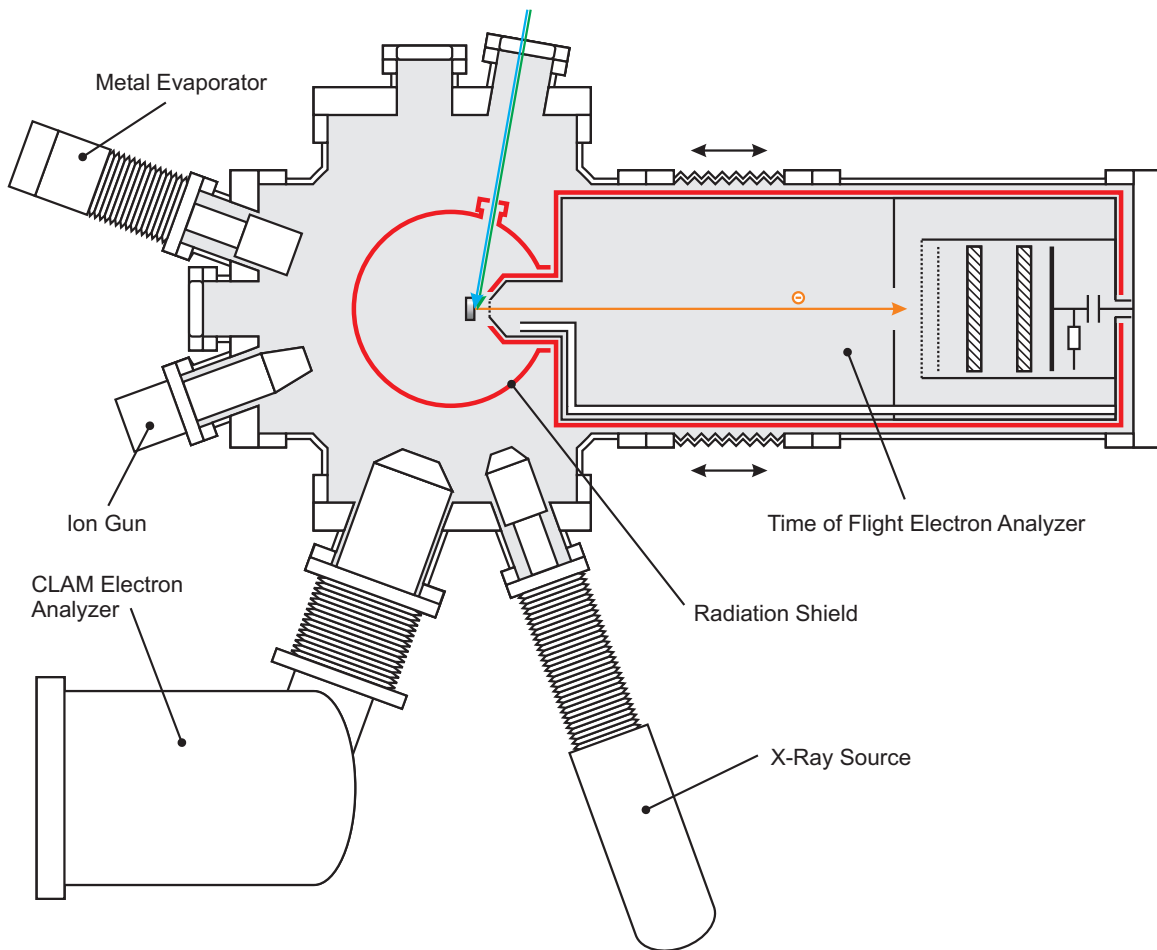


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau UHV-Apparatur für die 2PPE-Messung von He/Cu(111). Gezeigt ist ein Schnitt durch die Messebene. Der grüne und der cyanfarbene Pfeil zeigen die Einkopplung der Laserstrahlen. Der Weg des photoemittierten Elektrons durch die Driftstrecke des Flugzeitspektrometers ist als orangefarbener Pfeil verdeutlicht. Der Strahlungsschild ist als rote Linie erkennbar.

Abbildung 3.1 zeigt einen Schnitt durch die Mess- und Präparationsebene mit denen für die zur Präparation notwendigen Elementen: eine Ionenkanone (Varian) für die Reinigung der Probe durch Ionenbeschuss (*Sputtern*), ein Metallverdampfer (Eigenbau) und ein Kapillargasdosierer (nicht abgebildet). Zur Oberflächenanalyse existiert ein Aufsatz für einen 160 CF-Flansch, welcher sowohl eine Röntgenquelle (VG) für XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), einen zugehörigen Elektronenanalysator (VG CLAM2) und ein Mini-LEED (*Low Energy Electron Diffraction*, Eigenbau) sowie die dafür notwendigen Elektronenkanone trägt. Für die Aufnahme von Restgasspektren steht in der Pumpenebene ein Quadrupolmassenspektrometer (Balzers QMG 125, modifiziert) zur Verfügung.

Die Ru(0001)-Probe, die in der Messebene am Kryostaten aufgehängt ist, kann im nicht eingekühlten Zustand um den Winkel θ um die z -Achse gedreht und so vor die jeweiligen Gerätschaften zur Präparation bzw. Analyse positioniert werden. Für die 2PPE-Messungen wird sie vor das Flugzeitspektrometer (TOF, *Time of Flight*) rotiert, welches sich ebenfalls in dieser Ebene befindet. Eine detaillierte Beschreibung der Kryostaten und der Probenkühlung findet sich in Abschnitt 3.1.2, die des Flugzeitspektrometers in Abschnitt 3.1.3.

Die notwendigen Gase werden von einem Gasdosiersystem bereitgestellt, welches von einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Vacuum, $S = 70$ l/s) und einer Membranpumpe (Neuberger) gepumpt wird. Es ist mit Argon und Neon zum *Sputtern*, Sauerstoff für die Reinigung des Ru(0001)-Substrats und Helium mit einer Reinheit von 99.9999 % für die Präparation der Heliumschichten bestückt. Das verwendete Helium wurde zusätzlich durch eine Oxisorb®-Patrone und eine mit flüssigem Stickstoff (LN₂) gekühlte Kühlfalle gereinigt.

3.1.2 Probenkühlung

Für die Präparation von dünnen Heliumfilmen auf der Cu(111)-Oberfläche sind in Kombination mit der Untersuchung mittels Zweiphotonen-Photoemission eine Reihe besonderer Anforderungen an die Probenkühlung verknüpft. So ist für die Adsorption von zwei Monolagen Helium auf einem Metallsubstrat eine Proben temperatur von $T_s \lesssim 1.2$ K erforderlich [151]. Auf der anderen Seite muss die Probe zur Präparation und Reinigung auch auf Temperaturen von $T_s = 1570$ K geheizt werden können. Der wesentliche Punkt für die laserspektroskopischen Messungen besteht darin, dass die Probe nicht gänzlich von einem sonst häufig eingesetzten Strahlungsschild umgeben sein kann, sondern sowohl für den Laserstrahl als auch für das Elektronenspektrometer zugänglich sein muss. Diese Anforderungen können von kommerziellen Kryostaten, die in anderen physikalischen Disziplinen im sub-Kelvin Bereich arbeiten, nicht zufriedenstellend erfüllt werden. Aus diesem Grund wurde der eingesetzte Kryostat, der das Herzstück der UHV-Apparatur darstellt, als Eigenbau ausgeführt. Seine prinzipielle Wirkungsweise soll nun im Folgenden erläutert werden.

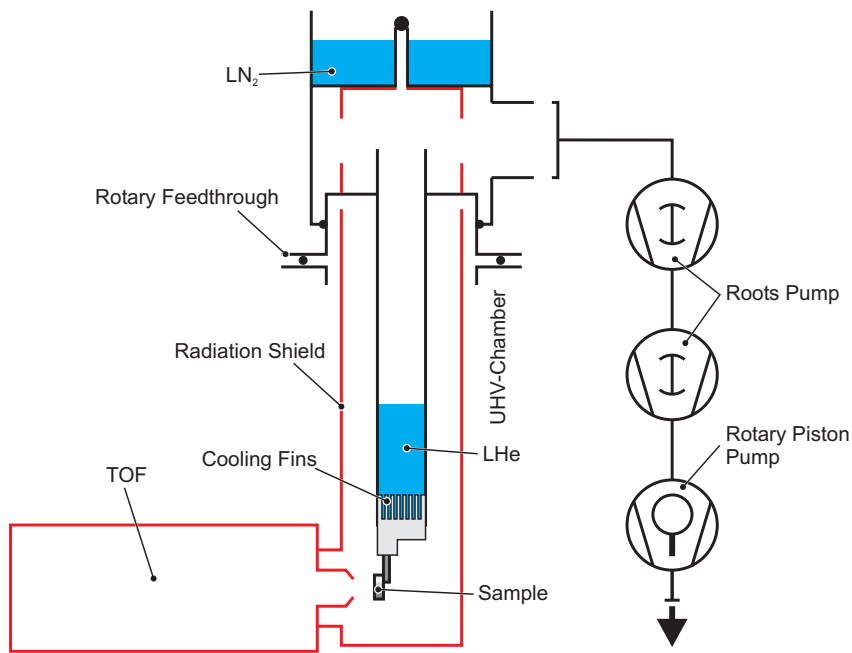


Abb. 3.2: Schematische Aufbau des LHe-Kryostaten nach Referenz [97]. Die roten Linien zeigen den Strahlungsschild, der sowohl den Kryostaten als auch das gesamte Flugzeitspektrometer umhüllt. Die Anordnung der Helumpumpen ist symbolisch dargestellt.

Vom Grundkonzept her handelt es sich um einen flüssig- ^4He Badkryostaten, der zum Erreichen derart tiefer Temperaturen dahingehend optimiert wurde. Abbildung 3.2 zeigt einen Querschnitt des Kryostaten. Das Heliumbad, welches nach dem Befüllen ein Volumen von ca. 200 ml einnimmt, befindet sich am Boden der zylindrischen Edelstahlrohre, deren Wandstärke zur Vermeidung von Wärmeeinträgen nur $250\text{ }\mu\text{m}$ beträgt [97]. Den Boden des Kryostats bildet der Kühlkopf, ein massiver Silberklotz, der zur besseren thermischen Ankopplung an das Bad mit Kühlfinnen versehen ist. Zum Erreichen von Temperaturen unterhalb des Siedepunkts von flüssigem He bei Umgebungsbedingungen von $T = 4.2\text{ K}$ [101] wird der Dampfdruck des Heliums reduziert. Dazu ist der Kopf des Kryostaten mit einer Serie von Vakuumpumpen mit hohem Gasdurchsatz über eine Rohrverbindung von 150 mm Querschnitt verbunden. Zum Einsatz kommen hier zwei Wälzkolbenpumpen (Balzers) mit einer Saugleistung von $S = 1000\text{ m}^3/\text{h}$ und $S = 500\text{ m}^3/\text{h}$ gefolgt von einer Sperrschieberpumpe mit $S = 200\text{ m}^3/\text{h}$ (Alcatel). Durch das verdampfende Helium wird die Temperatur des Bades soweit abgesenkt, bis ein Enddruck von etwa $p_{\text{He}} = 5 \times 10^{-2}\text{ mbar}$ erreicht ist, was nach Referenz [101] etwa einer Temperatur von $T = 0.9\text{ K}$ entspricht. Abbildung 3.3 (a) zeigt ein Foto der Messkammer mit dem Kryostaten und dem Flugzeitspektrometer. Im Hintergrund ist die größte der drei Helumpumpen erkennbar.

Ein wesentlicher Bestandteil des Kühlsystems stellt der flüssig-Stickstoff gekühlte Strahlungsschild dar. Dieser besteht zu einem Teil aus einem Kupferrohr, welches

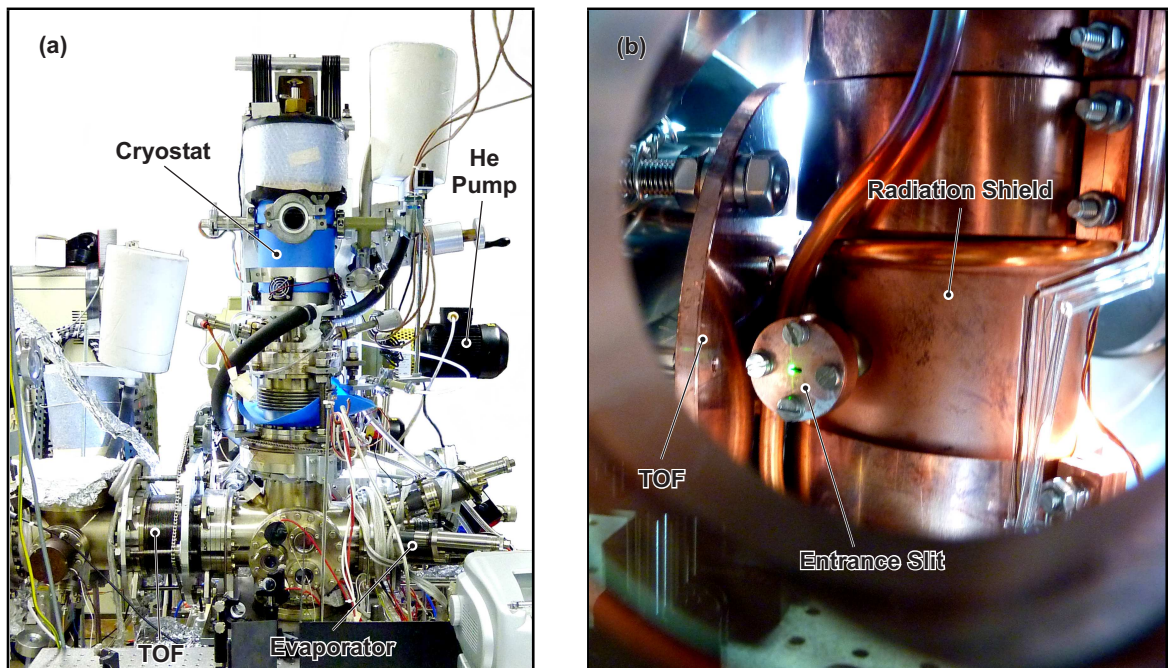


Abb. 3.3: Fotos des experimentellen Aufbaus für die 2PPE-Experimente an He/Cu(111). In (a) ist die UHV-Kammer gezeigt und die wichtigsten Apparate sind gekennzeichnet. Im Vordergrund erkennt man den optischen Tisch. Die Helumpumpen sind im Hintergrund der Messkammer zu erkennen. In (b) ist der Blick durch ein Kammerfenster neben dem Einkoppelfenster gezeigt. Das Flugzeitspektrometer ist vollständig an den Strahlungsschild herangefahren. Der Laserstrahl, der an den Rand des Eintrittsspalts justiert wurde, ist als leuchtender grüner Punkt erkennbar.

den gesamten vakuumseitigen Teil des Kryostaten umgibt und in Abbildung 3.2 als rote Linie dargestellt ist. Er wird benötigt, da die thermische Strahlung der Umgebung die Heliumschichten effektiv desorbieren würden [152]. Sie kann durch den Strahlungsschild um einen Faktor von 200 reduziert werden [97]. Aus diesem Grund ist auch das gesamte Flugzeitspektrometer von solch einem Strahlungsschild umgeben. Hiermit werden auch die *Microchannelplates* (MCP) des Flugzeitspektrometers gekühlt, welche in direktem Sichtkontakt zur Probe stehen. Der Zugang zur Probe ist nur durch eine kleine Öffnung im Strahlungsschild möglich. Für die laserspektroskopischen Messungen kann die „Nase“ des Flugzeitspektrometers nahtlos in diese Öffnung hinein gefahren werden (siehe Abbildung 3.3 (b)). Aus diesem Grund befindet sich der Kapillardosierer für die Präparation der Heliumfilme auch innerhalb des Strahlungsschildes des Flugzeitspektrometers. Um den Kryostaten auch im oberen Bereich vor thermischer Strahlung abzuschirmen, ist eine Kappe aus Kupfer aufgesetzt, die im direkten Kontakt mit einem flüssigen Stickstoffbad steht. Da alle Bauteile in diesem Bereich nicht fest miteinander verbunden sind, kann der Kryostat im uneingekühlten Zustand für die Positionierung der Probe innerhalb der Messkammer um eine differentiell gepumpte Drehdurchführung gedreht werden. Diese ist mit einer Turbo-

molekularpumpe (Pfeiffer 70 l/s) und einer Membranpumpe (Neuberger) verbunden. Im eingekühlten, d.h. abgepumpten Zustand presst der Außendruck die Bauteile fest zusammen, sodass eine Drehung unterbunden wird.

Ein wesentlicher Punkt ist die thermische Ankopplung der Probe an den Kühlkopf. Dies geschieht über einen Wolfram-Einkristallstab, der irreversibel in den Kühlkopf geklemmt ist. An diesen ist die Rückseite des Ru(0001)-Kristalls, der als Basissubstrat dient, punktgeschweißt. Darauf werden dicke Cu(111)-Schichten aufgedampft, was in Abschnitt 3.1.5 genauer beschrieben wird. Die Materialwahl des Wolfram-Einkristallstabs begründet sich durch die Anforderung an die thermischen Eigenschaften. Wolfram besitzt die Charakteristik eines thermischen Schalters [196]: Bei tiefen Temperaturen ist seine Wärmeleitfähigkeit sehr gut. Dies ist für die Übertragung der Kühlleistung wichtig. Bei hohen Temperaturen ist die Wärmeleitfähigkeit schlecht, sodass beim Heizen der Probe eine starke Aufheizung des Kühlkopfes vermieden werden kann. Unter Berücksichtigung der Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen lässt sich die Proben temperatur somit auf $T_s \lesssim 1.2$ K abschätzen. Der Verbrauch an flüssigem Helium beträgt dabei im voll eingekühlten Zustand lediglich etwa 50 ml/h [97].

Da die möglichst gute thermische Ankopplung der Probe an den Kryostaten eine elektrisch isolierende Schicht wie z.B. eine Saphirscheibe verbietet, kann der gesamte Kryostat mit einer möglichen Probenvorspannung (*Bias*) vorgespannt werden, da er zur Messkammer hin elektrisch isoliert ist. Die Probe kann durch Elektronenstoß geheizt werden. Dazu befindet sich ein Filament dicht hinter der Probenrückseite, welches auf einem negativen Potential von -600 V liegt. Hohe Temperaturen während des Heizens können mittels eines Thermoelementenpaares (Typ K) gemessen werden, das über eine Schlichting Heizsteuerung [197] ausgelesen wird. Da der Thermokoeffizient bei LHe-Temperatur aber zu gering ist, wird die Temperatur im eingekühlten Zustand über den Dampfdruck im Heliumbad abgeschätzt.

3.1.3 Flugzeitspektrometer

Das Flugzeitspektrometer, das bei den Messungen zum Einsatz kam, ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt. Damit ist es möglich, das gesamte Spektrum der von der Probe photoemittierten Elektronen unterschiedlicher kinetischer Energie auf einmal zu detektieren. Das 2PPE-Signal der zeitabhängigen Messungen wird deshalb durch einen zweidimensionalen Datensatz der Elektronenzählrate $N(E_{\text{kin}}, \Delta t)$ über der kinetischen Energie E_{kin} und der zeitlichen Verzögerung Δt zwischen Anrege- und Abfrageimpuls repräsentiert.

Die photoemittierten Elektronen passieren nach dem Verlassen der Probe zunächst eine Beschleunigungsstrecke von $d = 3$ mm zwischen Probe und Eintrittsgitter des Spektrometers. Deren Potentialdifferenz U_{bias} kann der Problemstellung angepasst werden. Bei den 2PPE-Messungen wird typischerweise eine Abzugsspannung von

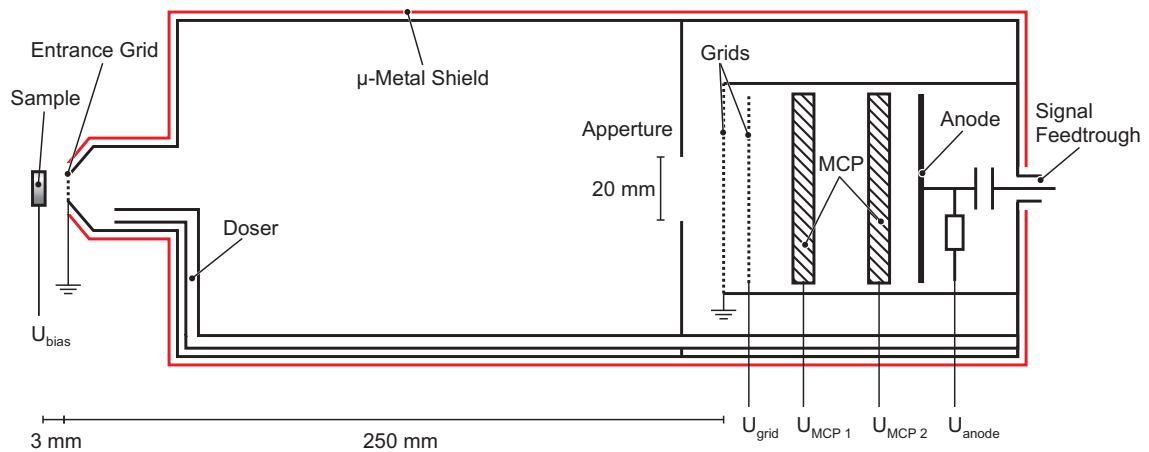


Abb. 3.4: Schematischer Aufbau des Flugzeitspektrometers nach [97]. Neben den wesentlichen Bestandteilen ist der gekühlte μ -Metall-Schild als rote Linie gekennzeichnet. Zudem sind die geometrischen Abmessungen der Beschleunigungs- und Flugstrecke, sowie der Durchmesser der Blende eingetragen.

$U_{\text{bias}} = -3.5 \text{ V}$ an der Probe angelegt, wobei sich das Eintrittsgitter auf Erdpotential befindet. In der nachfolgenden Driftstrecke s mit einer Länge von 250 mm bewegen sich die Elektronen in einem feldfreien Raum und passieren eine Blende mit einem Radius von $b = 10 \text{ mm}$ und ein geerdetes Gitter. Diesem folgt ein weiteres Gitter, welches bei diesem Experiment keine Rolle spielt und mit $U_{\text{grid}} = 0 \text{ V}$ auf dem selben Potential liegt. Die Detektion geschieht über eine Chevron-Anordnung aus zwei *Microchannelplates* (MCP) [97], an denen die Elektronen vervielfacht und von einer Plattenanode aufgefangen werden. Zur magnetischen Abschirmung ist das gesamte Spektrometer von einer μ -Metall Hülle umgeben, welche in Abbildung 3.4 als rote Linie dargestellt ist, und mit flüssigem Stickstoff als Strahlungsschild gekühlt wird. Die Energieauflösung ist in dem für das Experiment interessanten Bereich der kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = 0 - 6 \text{ eV}$ besser als 20 meV [97].

Datenaufnahme

Die der Datenaufnahme zugrunde liegende Elektronik ist in Abbildung 3.5 schematisch als Blockschaltbild dargestellt. Die von den MCPs vervielfachten Elektronen lösen an der Anode einen Spannungsimpuls aus, der in einem schnellen Vorverstärker um 40 dB [97] verstärkt wird und an einem Diskriminator (Ortec 9307 Pico Timing Discriminator) *Fast NIM*-Impulse erzeugt. Letztere werden von einem Vielkanalzähler (Ortec 9308 Picosecond Time Analyzer, PTA) aufgenommen und entsprechend der Flugzeit der Elektronen in 65536 Kanäle mit einer typischen Breite von 5 ps einsortiert. Um Ereignisse zu messen, die während der Totzeit des Zählers auftreten, wird das Messsignal über eine Flip-Flop-Schaltung abwechselnd zwischen zwei Viel-

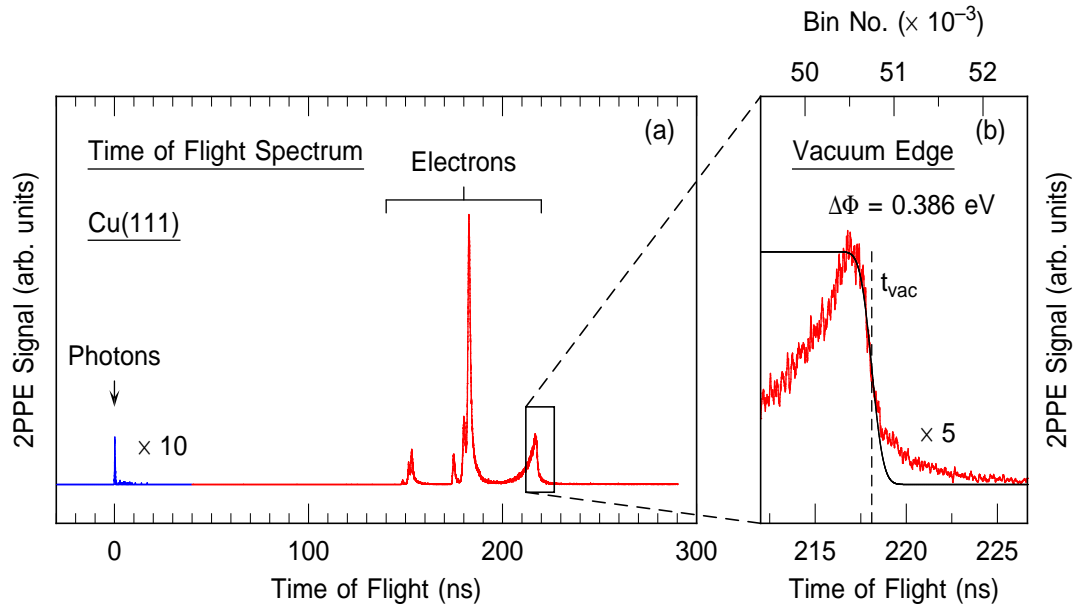


Abb. 3.6: (a) Flugzeitspektrum am Beispiel der sauberen Cu(111)-Oberfläche. Das Signal an der Probe gestreuter Photonen (blau) weist die kürzeste Flugzeit auf. Nach etwa 150 ns folgt das Signal der photoemittierten Elektronen (rot). (b) Ausschnitt aus (a), der die Lage t_{vac} der niederenergetischen Abschneidekante zeigt, die zur Bestimmung des Austrittsarbeitsunterschieds zwischen Probe und Detektor herangezogen wurde. Zusätzlich sind die den Flugzeiten entsprechenden Nummern der Kanäle (Bins) angegeben.

Dort erkennt man, dass Photonen (blauer Peak), die an der Probe gestreut werden und nach dem Durchlaufen des Spektrometers mit Vakuumlichtgeschwindigkeit c in den MCPs ein Signal auslösen, nahezu instantan eintreffen. Diese werden nach einem größeren zeitlichen Abstand von den Elektronen gefolgt, die nach der Photoemission die höchsten kinetischen Energie aufweisen. Erst nach etwa 218 ns treffen die Schwellenelektronen ein, die die Probe mit einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = 0$ eV verlassen und nur durch die Abzugsspannung das Flugzeitspektrometer erreichen können.

Die Flugzeit der Elektronen setzt sich aus den Zeiten, die sie zum Durchqueren der Beschleunigungsstrecke d und der Driftstrecke s benötigen, zusammen. Für die gesamte Flugzeit t_{F} findet man den Ausdruck [198]

$$t_{\text{F}} = \frac{\sqrt{v_0^2 + \frac{2e}{m_e} U_{\text{eff}}} - v_0}{\frac{e}{m_e} U_{\text{eff}} \frac{1}{d}} + \frac{s}{\sqrt{v_0^2 + \frac{2e}{m_e} U_{\text{eff}}}}, \quad (3.1)$$

wobei v_0 die Geschwindigkeit des Elektrons direkt an der Oberfläche, e die Elementarladung und m_e die Ruhemasse des Elektrons darstellt. Die effektive Abzugsspannung

$$U_{\text{eff}} = U_{\text{bias}} + \Delta\Phi \quad (3.2)$$

setzt sich aus der angelegten Abzugsspannung U_{bias} und dem Austrittsarbeitsunterschied $\Delta\Phi$ zwischen Probe und Eintrittsgitter zusammen, wobei letztere zunächst unbekannt ist. Für Schwellenelektronen vereinfacht sich Gleichung 3.1, sodass man den Austrittsarbeitsunterschied

$$\Delta\Phi = \frac{m_e}{2e} \left(\frac{2d+s}{t_{\text{vac}}} \right)^2 - U_{\text{bias}} \quad (3.3)$$

ermitteln kann. t_{vac} bezeichnet die Zeit, bei der die niederenergetische Abschneidekante des 2PPE-Spektrum liegt, die durch die Schwellenelektronen hervorgerufen wird. Deren Form kann durch eine um eine gaußförmige Instrumentenfunktion verbreiterte Stufenfunktion beschrieben werden, was in Abbildung 3.6 (b) dargestellt ist. Das endliche Signal auf der rechten Seite der Stufe wird durch inelastische Streuung von Elektronen hervorgerufen, welche z.B. am Eintrittsgitter des Spektrometers auftreten kann. Um t_{vac} zu bestimmen, ist es wichtig, den exakten Zeitnullpunkt zu kennen. Dieser lässt sich aus dem Zeitpunkt des Photonenpeaks ermitteln. Die exakte Flugzeit eines Ereignisses ergibt sich somit zu

$$t_F = \Delta t_{\text{bin}} (\text{bin}_F - \text{bin}_{\text{photon}}) + \frac{s+d}{c}. \quad (3.4)$$

Hierbei bezeichnen bin_F und $\text{bin}_{\text{photon}}$ die Kanalnummer des Ereignisses bzw. die des Photonensignals.

Energiedarstellung: Die kinetische Energie der Elektronen an der Probe ergibt sich aus dem Zusammenhang $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}m_e v_0^2$. Dazu muss Gleichung 3.1 nach v_0 aufgelöst werden:

$$\left(\frac{2m_e d}{eU_{\text{eff}}} t \right) v_0^3 + \left(t^2 - \frac{2m_e d}{eU_{\text{eff}}} (d+s) \right) v_0^2 + (4dt)v_0 + \left(\frac{2eU_{\text{eff}}}{m_e} t^2 + (2d+s)^2 \right) = 0 \quad (3.5)$$

Diese kubische Gleichung kann mit der Cardanischen Lösungsformel [199] für v_0 gelöst werden. Durch den nichtlinearen Zusammenhang zwischen Flugzeit und Energie sind die berechneten Energiekanäle nicht mehr äquidistant und es muss beachtet werden, dass das Phasenraumvolumen bei der Transformation konstant bleibt [200]:

$$N(E_{\text{kin}}) dE_{\text{kin}} = N(t_F) dt_F \quad (3.6)$$

$$\Leftrightarrow N(E_{\text{kin}}) = N(t_F) \frac{dt_F}{dE_{\text{kin}}} \quad (3.7)$$

Hierbei sind $N(E_{\text{kin}})$ und $N(t_F)$ die Zählraten in Abhängigkeit der kinetischen Energie bzw. der Flugzeit. Das transformierte Spektrum muss also noch mit der

Jakobi-Determinante

$$\frac{dt_F}{dE_{\text{kin}}} = \frac{d}{eU_{\text{eff}}\sqrt{\frac{2}{m_e}(E_{\text{kin}} + eU_{\text{eff}})}} - \frac{d}{eU_{\text{eff}}\sqrt{\frac{2}{m_e}E_{\text{kin}}}} - \frac{s}{m_e\left(\frac{2}{m_e}(E_{\text{kin}} + eU_{\text{eff}})\right)^{3/2}} \quad (3.8)$$

multipliziert werden. Dieses wird von dem verwendeten C++ Konvertierungsprogramm berücksichtigt, das zusätzlich die Datensätze beider PTAs addiert.

Winkelkorrektur: Wie im Folgenden erläutert wird, ist der Akzeptanzwinkel des Flugzeitspektrometers abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen, weshalb deren relative Intensitäten im 2PPE-Spektrum korrigiert werden müssen.

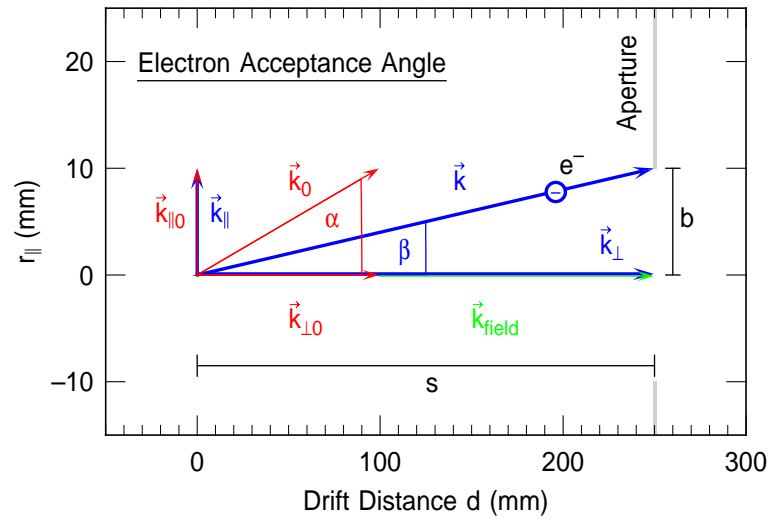


Abb. 3.7: Akzeptanzwinkel der Flugzeit-Geometrie. Der ursprüngliche Impuls \mathbf{k}_0 (rot) des Elektrons beim Verlassen der Probe ist in seine Komponenten $\mathbf{k}_{||0}$ und $\mathbf{k}_{\perp0}$ parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche zerlegt. Die blauen Pfeile zeigen deren Änderung durch den zusätzlichen Impuls $\mathbf{k}_{\text{field}}$ (grün) durch das Beschleunigungsfeld.

In Abbildung 3.7 ist der Weg der Elektronen innerhalb der Driftstrecke des Flugzeitspektrometers gezeigt. Aufgrund des endlichen Durchmessers $2b$ der Blende des Flugzeitspektrometers können Elektronen, die die Probe mit einem gewissen Impuls $k_{||} > 0 \text{ \AA}^{-1}$ parallel zur Oberfläche verlassen, bis zu einem bestimmten Akzeptanzwinkel α noch detektiert werden. Ohne Abzugsspannung entspricht α gerade $\arctan(b/s) = \beta$, wobei die kurze Beschleunigungsstrecke d gegenüber der langen Driftstrecke s vernachlässigbar ist. Die an der Probe anliegende effektive Abzugsspannung U_{eff} führt jedoch zu einer Verzerrung der Trajektorien. Wie Abbildung 3.7 zeigt, wird der senkrechten Komponente $\mathbf{k}_{\perp0} = \sqrt{2m_e E_{\text{kin}}/\hbar^2} \hat{\mathbf{e}}_{\perp}$ des Elektronenimpulses durch das Beschleunigungsfeld der zusätzliche Impuls $\mathbf{k}_{\text{field}} = \sqrt{2m_e eU_{\text{eff}}/\hbar^2} \hat{\mathbf{e}}_{\perp}$ hinzugefügt. Somit können noch Elektronen unter einem effektiv größeren Winkel α die

Blende passieren. Da die Detektion nicht winkelaufgelöst ist, wird die kinetische Energie dieser Elektronen leicht unterschätzt, was eine geringe Verbreiterung der Spektren zu kleineren kinetischen Energien hin zur Folge hat.

Wie eingangs erwähnt, ist der Akzeptanzwinkel also eine Funktion der kinetischen Energie der Elektronen an der Probe. Da $\sin(\alpha) = k_{\parallel 0}/k_0$ und $k_{\parallel}/k_{\perp} = b/s$ gilt, und der Parallelimpuls erhalten ist, findet man mit geometrischer Überlegung

$$\sin(\alpha) = \left(\frac{b}{s}\right) \frac{\sqrt{E_{\text{kin}}} + \sqrt{eU_{\text{eff}}}}{\sqrt{E_{\text{kin}} + \left(\frac{b}{s}\right)^2 (E_{\text{kin}} + 2\sqrt{E_{\text{kin}}} eU_{\text{eff}} + eU_{\text{eff}})}}. \quad (3.9)$$

Der Akzeptanzwinkel α und die nach Gleichung 2.31 entsprechende parallel Komponente des Elektronenimpulses $k_{\parallel}(E_{\text{kin}}, \alpha)$ sind in Abbildung 3.8 (a) und (b) für gebräuchliche Abzugsspannungen U_{bias} über der kinetischen Energie der Elektronen aufgetragen. Man erkennt, dass gerade niederenergetische Elektronen in einem großen Winkelbereich eingefangen werden.

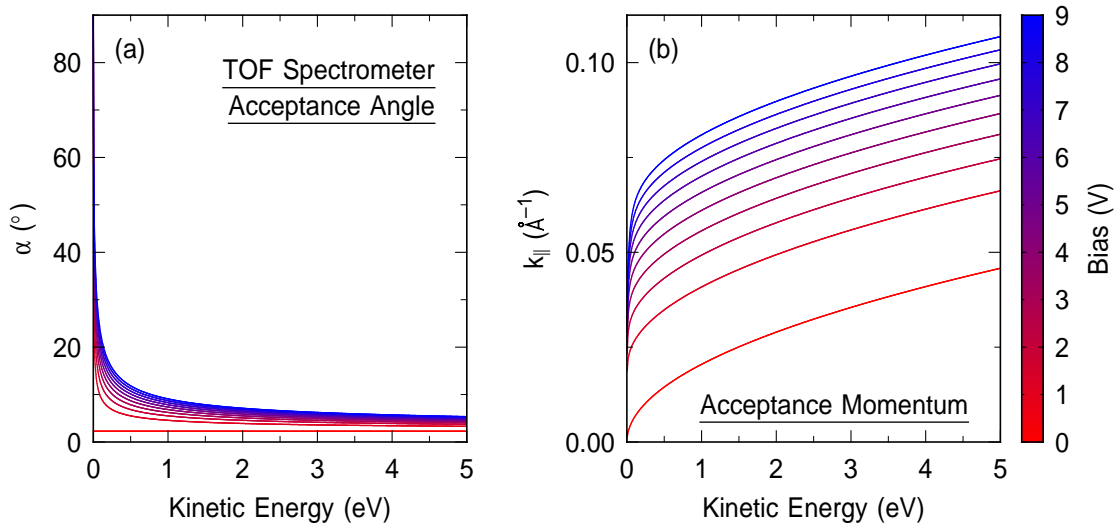


Abb. 3.8: (a) Akzeptanzwinkel und (b) Parallelkomponente des Impulses $k_{\parallel}(E_{\text{kin}}, \alpha)$ der Elektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie für Abzugsspannungen ($Bias$) in 1 V-Schritten von 0 bis 9 V.

Unter Berücksichtigung des Emissionsprofils für p-polarisiertes Licht [97] kann die energieabhängige Elektronenausbeute berechnet werden. Das Konvertierungsprogramm korrigiert die relativen Intensitäten der 2PPE-Spektren entsprechend, indem es diese auf den Fall ohne Abzugsspannung normiert.

3.1.4 Lasersystem

Für die Messungen an He/Cu(111) wurde ein Verstärkersystem mit einem optisch parametrischen Verstärker der ZAPES I eingesetzt, welches in Abbildung 3.9 skizziert ist. Es zeichnet sich durch eine sehr gute Durchstimmbarkeit der Zentralwellenlänge und einer vergleichsweise geringeren Repetitionsrate aus. Letztere ist für die Spektroskopie der photoemittierten Elektronen mittels Flugzeitspektrometer unabdingbar, da sonst die Laserimpulse eine kürzere Abfolge hätten, als die endliche Flugdauer der Elektronen von einigen hundert Nanosekunden. Dies würde zu einer mehrdeutigen Überlagerung mehrere 2PPE-Spektren führen.

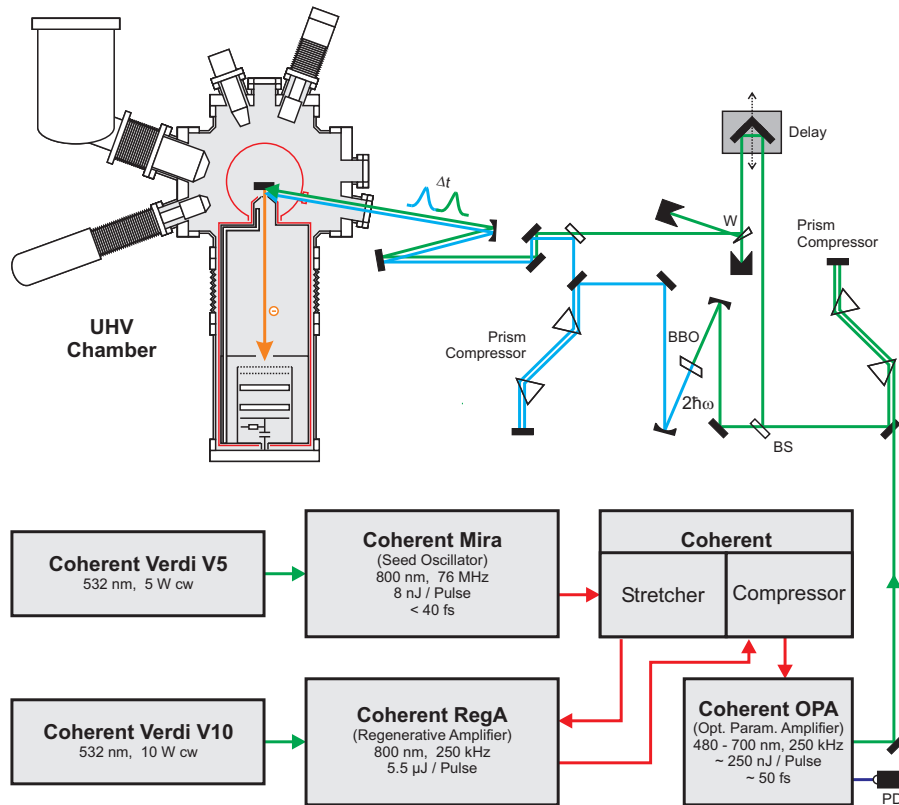


Abb. 3.9: Schema des optischen Aufbaus für die 2PPE-Messung an He/Cu(111). Das Verstärkersystem und der optisch-parametrische Verstärker sind als Blöcke inklusive der wesentlichen Eckdaten skizziert. Die Strahlengänge sind durch grüne (VIS) und cyanfarbene (UV) Linien dargestellt. Die verwendeten Abkürzungen werden im Text erklärt. Links oben ist die UHV-Kammer abgebildet.

Das Lasersystem basiert auf einem Ti:Safir-Oszillator (Coherent Mira SEED), der als *Seed*-Oszillator für den folgenden Verstärker dient und infrarote Laserimpulse bei einer Zentralwellenlänge von $\lambda = 800$ nm und einer Impulslänge von $\tau < 40$ fs bei einer Repetitionsrate von $R_{\text{rep}} = 76$ MHz erzeugt. Er wird durch einen frequenzverdoppelten Dioden gepumpten Nd:YVO4-Festkörperlaser (Coherent Verdi V5) mit

kontinuierlichem Licht (cw, *continuous wave*) der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm und einer Ausgangsleistung von 5 W gepumpt. Das Laserlicht des Oszillators wird dann in einen regenerativen Verstärker (Coherent RegA 9050) eingekoppelt. Aufgrund der hohen Spitzenleistung würde der Verstärker beim Verstärken von Femtosekundenimpulsen aber Schaden nehmen. Darum durchläuft das Laserlicht vorher einen *Stretcher*, der die Impulse zeitlich verlängert. Diese werden über einen akusto-optischen Modulator (*cavity-dumper*) in den Verstärker eingekoppelt. Das optisch aktive Medium des Verstärkers ist ein Ti:Saphir-Kristall, der von einem weiteren Nd:YVO4-Festkörperlaser (Coherent Verdi V10) gepumpt wird. Durch stimulierte Emission wird dadurch der eingekoppelte Laserimpuls verstärkt und nach typischerweise 22 Umläufen im Resonator des Verstärkers durch den *cavity-dumper* wieder ausgekoppelt. Man erhält somit infrarote (IR) Laserimpulse bei einer Zentralwellenlänge von $\lambda = 800$ nm und einer variablen Repetitionsrate zwischen $R_{\text{rep}} = 10$ und 250 kHz. Für die Messungen an den fragilen Heliumschichten wurde ausschließlich mit $R_{\text{rep}} = 250$ kHz gearbeitet, da man so eine geringere Energie von etwa $5.5 \mu\text{J}$ pro Laserimpuls erhält [201]. Nach der Verstärkung wird die Impulsdauer in einem Gitterkompressor wieder auf etwa $\tau = 60$ fs verkürzt.

Im darauf folgenden optisch parametrischen Verstärker (Coherent OPA 9450) wird ein Teil des Lichts in einen Saphir-Kristall (Dicke $d = 3$ mm) fokussiert, um ein Weißlichtspektrum zu erzeugen. Der andere Teil des eingekoppelten Laserlichts wird in einen BBO-Kristall (Beta-Bariumborat, Typ I) fokussiert, wodurch die zweite Harmonische ($2\hbar\omega_{\text{IR}}$) der Laserfundamentalen erzeugt wird. Diese wird wiederum zusammen mit dem weißen Laserlicht in einen weiteren BBO (Typ I) fokussiert. Durch die Phasenanpassung und die Wahl einer definierten Zeitverzögerung zwischen beiden Impulsen wird ein bestimmter Wellenlängenbereich aus dem Weißlichtspektrum durch optisch-parametrische Verstärkung [202, 203] in zwei Durchläufen verstärkt. Damit wird eine gute Durchstimbarkeit der Zentralwellenlänge von $\lambda = 480$ bis 700 nm im sichtbaren (VIS) Spektralbereich erreicht, was Photonenenergien von $\hbar\omega_{\text{VIS}} = 1.77$ bis 2.58 eV entspricht. Die Pulslänge liegt dabei typischerweise bei $\tau_{\text{VIS}} = 50$ fs. Zusätzlich gibt der optisch-parametrische Verstärker auch das Restlicht der zweiten Harmonischen aus, welches über eine schnelle Photodiode (PD) aufgenommen wird und zum *Triggern* der Datenaufnahmeelektronik des Flugzeitspektrometers dient.

Beim Durchgang der Laserstrahlen durch dispersive Medien wie den nichtlinearen Kristallen und auch des UHV-Kammerfensters wird den Laserimpulsen eine positive Gruppengeschwindigkeitsdispersion hinzugefügt, wodurch die Länge der Laserimpulse zunimmt. Zur Kompensation durchläuft das sichtbare Laserlicht einen Prismenkompressor [204, 205], bestehend aus zwei LaFN28 Brewsterprismen. Dabei wird der Laserimpuls am ersten Prisma spektral zerlegt und die einzelnen spektralen Anteile durchlaufen am zweiten Prisma unterschiedlich viel Glas. Damit wird eine negative Dispersion hinzugefügt, welche durch wohldefinierte Wahl der Abstände der Prismen und der Eintauchtiefe des Glases die positive Gruppengeschwindigkeitsdispersion wei-

testgehend kompensieren kann.

Das sichtbare Laserlicht wird durch einen Strahlteiler (BS) im Verhältnis 3:1 aufgespalten. Der geringere Teil wird durch einen Silbersfokussierspiegel in einen BBO-Kristall (Typ I, $d = 0.1$ mm) fokussiert. Dort wird die zweite Harmonische $2\hbar\omega_{\text{VIS}}$ erzeugt, die mit einer Zentralwellenlänge von $\lambda_{\text{UV}} = 240$ bis 350 nm und entsprechenden Photonenenergien von $\hbar\omega_{\text{UV}} = 3.54$ bis 5.16 eV im ultravioletten (UV) Spektralbereich liegt. Das über einen sphärischen Aluminiumspiegel rekollimierte UV-Licht wird nachfolgend durch ein Periskop in seiner Polarisation parallel zur Ebene des optischen Tisches gedreht. Somit ist es auch parallel (p) zur Einfallsebene der Laserstrahlen an der Probe polarisiert. Es wird ebenfalls die Gruppengeschwindigkeitsdispersion mit einem Prismenkompressor aus einem Paar von Quarzbrewsterprismen kompensiert, was zu typischen Impulslängen von $\tau_{\text{UV}} = 80$ fs führt. Der größere Teil des sichtbaren Laserlichts durchläuft einen Retroreflektor, einer rechtwinkligen Anordnung aus drei Silberspiegeln, der den Strahl (parallel versetzt) in exakt die Richtung zurückreflektiert, aus der er kommt. Dieser ist auf einem Schrittmotor (Aerotech ATS50-25-M) montiert, wodurch die optische Weglänge des sichtbaren Strahls gegenüber der des UV-Strahls mit einer Schrittweite von $\Delta s = 0.1$ μm und einer Wiederholgenauigkeit von $\Delta s = 0.3$ μm im Bereich seiner Verschubstrecke von $s = 50$ mm variiert werden kann. Dadurch ist eine zeitliche Verzögerung (*Time Delay*) in Schritten von $\Delta t = 0.67$ fs zwischen Anrege- und Abfrageimpuls realisierbar, wodurch die Messung der Populationsdynamik unbesetzter Zwischenzustände ermöglicht wird.

Da die Beleuchtung der Probe mit sichtbarem Laserlicht die Heliumschichten effizient desorbieren, war es notwendig, die mittlere Leistung drastisch abzusenken. Dazu wurde nach dem Retroreflektor eine Quarzkeilplatte (W) in den Strahl eingebracht, an deren Oberfläche nur ein geringer Teil reflektiert wird. Der Rest, der an der Rückseite versetzt reflektiert wird und das transmittierte Licht wurden an geschwärzten Flächen geblockt.

An einem dichroitischen Spiegel, der UV-Licht reflektiert und sichtbares Licht transmittiert, werden die sichtbaren und die UV-Strahlen kollinear überlagert. Zur Fokussierung auf die Probe wird ein sphärischer Aluminiumspiegel mit einer Brennweite von $f = 50$ cm eingesetzt und das Laserlicht über ein Magnesiumfluoridfenster unter einem Winkel von $\theta = 80^\circ$ zur Oberflächennormalen der Probe eingekoppelt. Dabei muss es den nur 1×3 mm² großen Eintrittsspalt des Strahlungsschildes des Kryostaten passieren. In Abbildung 3.3 (b) wurde der Strahl an den Rand der Öffnung des Strahlungsschildes justiert um ihn sichtbar zu machen.

Der räumliche Überlapp kann dabei im Nah- und Fernfeld optimiert werden, indem der Strahl über einen klappbaren Spiegel in einen mehrere Meter langen Strahlengang eingekoppelt wird. Hier besteht auch die Möglichkeit, die Zentralwellenlänge des Anrege und des Abfragestrahls in einem Spektrometer (Solar Laser Systems SpectraStar S100) zu bestimmen. Abbildung 3.10 zeigt typische Laserspektren. Anhand der dort angegebenen spektralen Breiten ergibt sich aus dem Impulsdauer-Bandbreitenprodukt

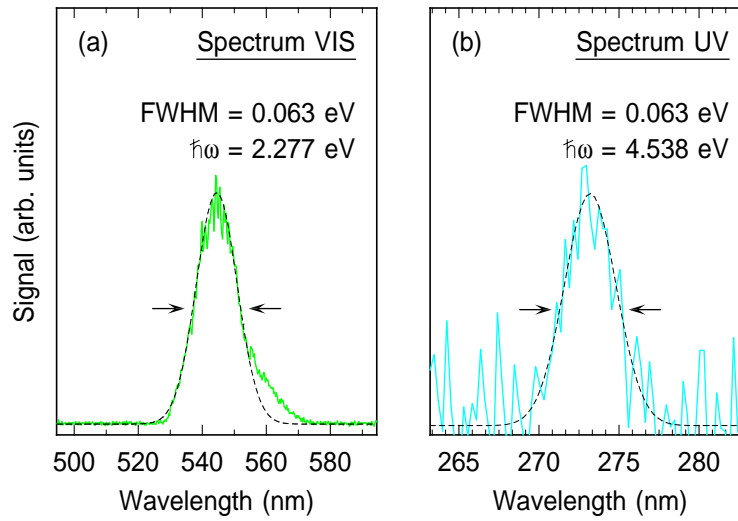


Abb. 3.10: Typische Laserspektren des (a) vom OPA erzeugten VIS- und (b) UV-Laserlichts nach der Frequenzverdopplung. Neben den entsprechenden Photonenenergien $\hbar\omega$ sind auch die jeweiligen energetischen Halbwertsbreiten (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) angegeben.

($\tau\Delta\nu_{VIS} = 0.76$ und $\tau\Delta\nu_{UV} = 1.21$), dass die als gaußförmig angenommenen Laserimpulse nicht transformlimitiert sind. Während zur Reduzierung von Verlusten im sichtbaren Strahlengang ausschließlich Silberspiegel und im UV-Strahlengang vorwiegend dichroitische UV-Spiegel eingesetzt werden, wird der überlagerte Strahl als Kompromiss für beide Wellenlängen über Aluminiumspiegel geführt.

3.1.5 Präparation von Heliumschichten auf Cu(111)

Präparation des Ru(0001)-Einkristalls

Da der Ru(0001)-Einkristall in der Vergangenheit in Photoemissions-Experimenten eingesetzt wurde [97, 153], ist er bereits gut präpariert und charakterisiert. Trotzdem ist es notwendig ihn nach dem für den Transport der Apparatur notwendigen Belüften einer Grundreinigung zu unterziehen. Dazu wurde die Probe nach dem Ausheizen der Apparatur bei Raumtemperatur 15 Minuten lang mit Argon-Ionen bei einem Probenstrom von $I_s = 1$ bis $2 \mu\text{A}$ und einer Ionenenergie von $E = 0.75 \text{ keV}$ [97] *gesputtert*. Danach wurde der Kristall zum Ausheilen der beim *Sputtern* entstandenen Oberflächendefekte auf $T_s = 1100 \text{ K}$ getempert. Dies bringt zudem Kohlenstoff, welcher eine typische Verunreinigung von Rutheniumkristallen darstellt, aus dem Festkörper an die Oberfläche. Dort kann er im nachfolgenden Zyklus entfernt werden. Insgesamt wurden sechs dieser Zyklen durchgeführt. Der restliche Kohlenstoff wurde durch insgesamt 30 sogenannter Sauerstoffzyklen entfernt. Dabei wurde der Kristall jeweils kurz auf eine Temperatur von $T_s = 1100 \text{ K}$ gebracht und beim Abkühlen einer Sauer-

stoffatmosphäre von $p = 2.5 \times 10^{-8}$ mbar ausgesetzt. Dadurch wird der Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid oxidiert [206], welches die Oberfläche im nächsten Heizzyklus verlässt, da es oberhalb $T = 550$ K vollständig desorbiert [207]. Zur Entfernung von restlichem Sauerstoff wurde die Probe abschließend auf 1570 K geheizt.

Präparation des epitaktischen Cu(111)-Substrats

Zur Präparation eines Cu(111)-Substrates wird dieses mittels eines Metallverdampfers, welcher in Referenz [97] im Detail beschrieben ist, auf das saubere Ru(0001)-Kristall aufgedampft. Als Quelle wird hochreines Kupfer verwendet, das sich in einem direktstromgeheizten Wolframbehälter befindet. Die Ru(0001)-Probe wird dem Kupferstrahl für 20 s ausgesetzt, wobei der Kammerdruck auf etwa $p = 1 \times 10^{-7}$ mbar ansteigt. Die erzeugte Kupferbedeckung Θ_{Cu} wies eine Dicke von mehreren 100 Monolagen auf [97]. Das wurde durch Untersuchung des Sekundärelektronenspektrums am Synchrotron bestätigt, das keinerlei Signal vom Ru(0001)-Substrat mehr aufwies. Um eine möglichst perfekte Oberflächenstruktur zu erzielen, wurde die Kupferschicht anschließend zehn Minuten lang bei $T_s = 850$ K getempert. Die Präparation des Cu(111)-Substrats wurde jeden Messtag mindesten einmal erneuert. Zwischen den Messungen reicht ein kurzes Aufheizen auf $T_s = 850$ K um Kontaminationen zu entfernen. Zum Entfernen der Kupferschicht wurde die Probe auf $T_s = 1100$ K geheizt und anschließend 15 Minuten lang mit Neonionen mit einer Energie von $E = 0.75$ keV [97] bei einem Probenstrom von etwa $I_s = 2 \mu\text{A}$ *gesputtert*.

Präparation der Heliumschichten

Die Präparation der Heliumschichten ist nur im voll eingekühlten Zustand möglich. Dabei befindet sich der Strahlungsschild auf flüssig-Stickstoff-Temperatur, das Spektrometer ist an die Probe herangefahren und der Kryostat ist mit flüssigem Helium befüllt und abgepumpt worden. Wie in Abschnitt 2.3.3 bereits erwähnt, ist wegen der geringen Bindungsenergie des Heliums auf dem Kupfersubstrat durch direkte Dosierung des auf flüssig-Stickstofftemperatur vorgekühlten Heliums auf die kalte Oberfläche keine vollständige Bedeckung von einer Bilage möglich. Es ist lediglich die Adsorption einer Monolage und Teilen einer zweiten möglich. Unter den Einfluss der Laserstrahlung während der 2PPE-Experimente zeigte sich, dass selbst die Monolage nicht stabil ist und desorbiert. Darum wurde stets mit einem Helium-Hintergrunddruck gearbeitet, der einem Kammerdruck von 5×10^{-8} mbar entspricht. Durch das erhöhte Angebot von Heliumatomen in der Gasphase kann dadurch der Desorption erfolgreich entgegengewirkt werden. Wie es in Abschnitt 4.4 erläutert wird, kann über hintergrunddruckabhängige 2PPE-Messungen gezeigt werden, dass sich bei dieser Heliumdosierung eine geschlossene Monolage als Sättigungsbedeckung einstellt.

Durch die endliche Reinheit des verwendeten Heliums führt die ständige Dosierung über den Hintergrunddruck zur Kontamination der Oberfläche der tiefkalten Probe.

Das reduziert die Messzeit auf etwa 25 Minuten pro Heliumpräparation, was aber für die Aufnahme zwei typischer Messreihen ausreichend ist. Danach wurde die Probe auf $T_s = 850$ K geheizt und die Heliumschicht neu präpariert.

3.2 Experimenteller Aufbau zur Untersuchung von Graphen/Ru(0001)

3.2.1 UHV System

Die Experimente zur Untersuchung der Elektronendynamik an der Oberfläche von Graphen/Ru(0001) wurden an der Ultrahochvakuumkammer des ZAPES II-Experimentes (**Z**eit**A**ufgelöste **P**hoto**E**lektronen-**S**pektroskopie **II**) durchgeführt. Sie verfügt über eine Messebene, eine Präparationsebene und eine Pumpenebene. Die Kammer wird hauptsächlich von einer Turbomolekularpumpe mit Dragstufe (Pfeiffer Vacuum TMU 520) und einer Membranpumpe (Pfeiffer Vacuum MVP 055-3) als ölfreier Vorvakuumpumpe gepumpt. Zusätzlich steht eine Titansublimationspumpe (Eigenbau) zur Verfügung, welche vor allem nach der Probenpräparation und zum schnelleren Erreichen des Enddrucks nach dem Ausheizen eingesetzt wird. Dieser beträgt bei Raumtemperatur unter $p = 3 \times 10^{-11}$ mbar.

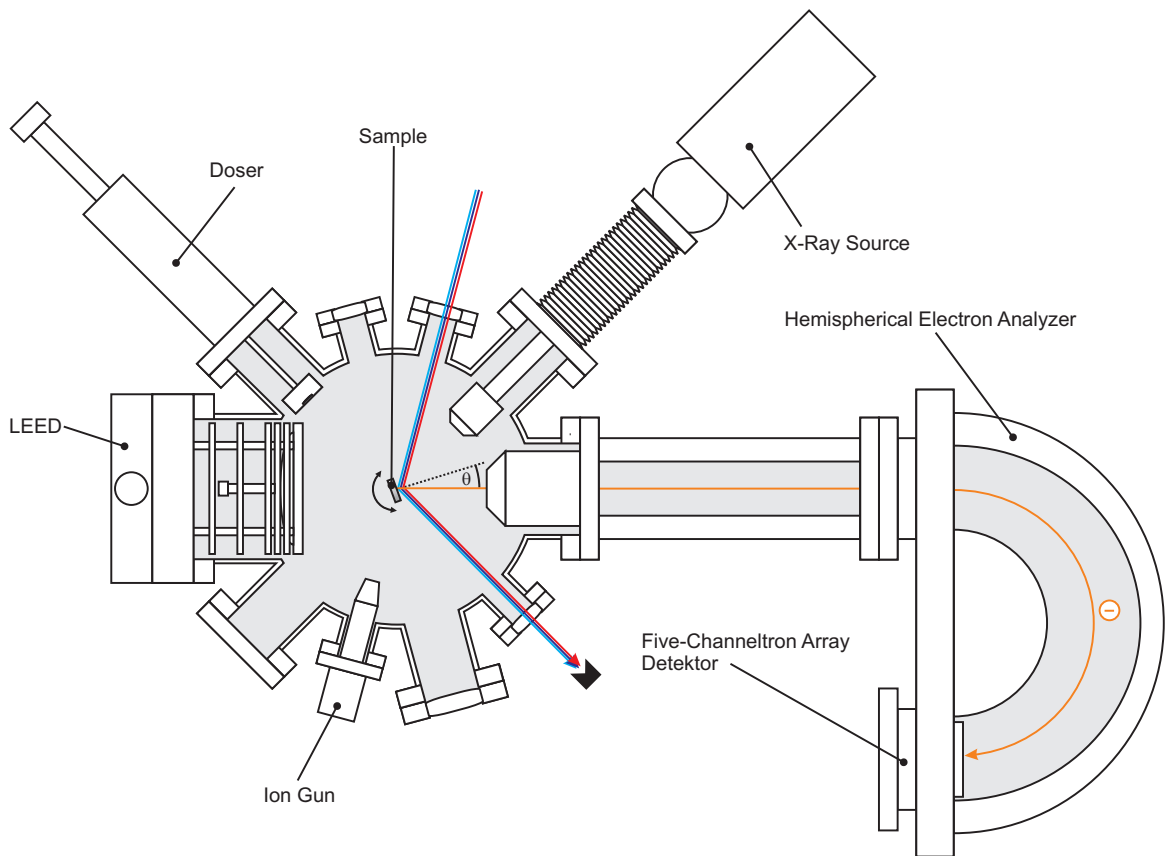


Abb. 3.11: Schematischer Aufbau UHV-Apparatur zur Messung von Graphen/Ru(0001). Die Laserstrahlen sind durch einen roten, einen blauen und einen cyanfarbenen Pfeil ange-deutet. Der orangefarbener Pfeil zeigt die Bahn des photoemittierten Elektrons.

Eine schematische Darstellung der Apparatur ist in Abbildung 3.11 als Schnitt durch die Messebene gegeben. Die Kugelkammer dieser Ebene ist komplett aus μ -Metall gefertigt ist. Dies ist für die Spektroskopie niederenergetischer Elektronen notwendig, um eine gute Abschirmung vor äußeren Magnetfelder gewährleisten zu können. Die zu untersuchende Probe kann über den 400 mm langen z -Verschub eines xyz -Manipulators (VG Omniax) zwischen der Messebene und der Präparationsebene verfahren werden. Dieser erlaubt die Variation der x - und y -Position sowie der Probenwinkels θ zwischen der Oberflächennormale der Probe und der Achse des Elektronenanalysators. Die einfach differentiell gepumpte Drehdurchführung des Manipulators wird von einer Drehschieberpumpe (Leybold Trivac D 25 B) über eine geheizte Katalysatorörfalle gepumpt. Zur Kühlung der Probe während der Präparation und den 2PPE-Messungen ist diese an einem Kryostaten (Eigenbau) montiert, welcher mit einem Bad aus flüssigen Stickstoff gefüllt werden kann.

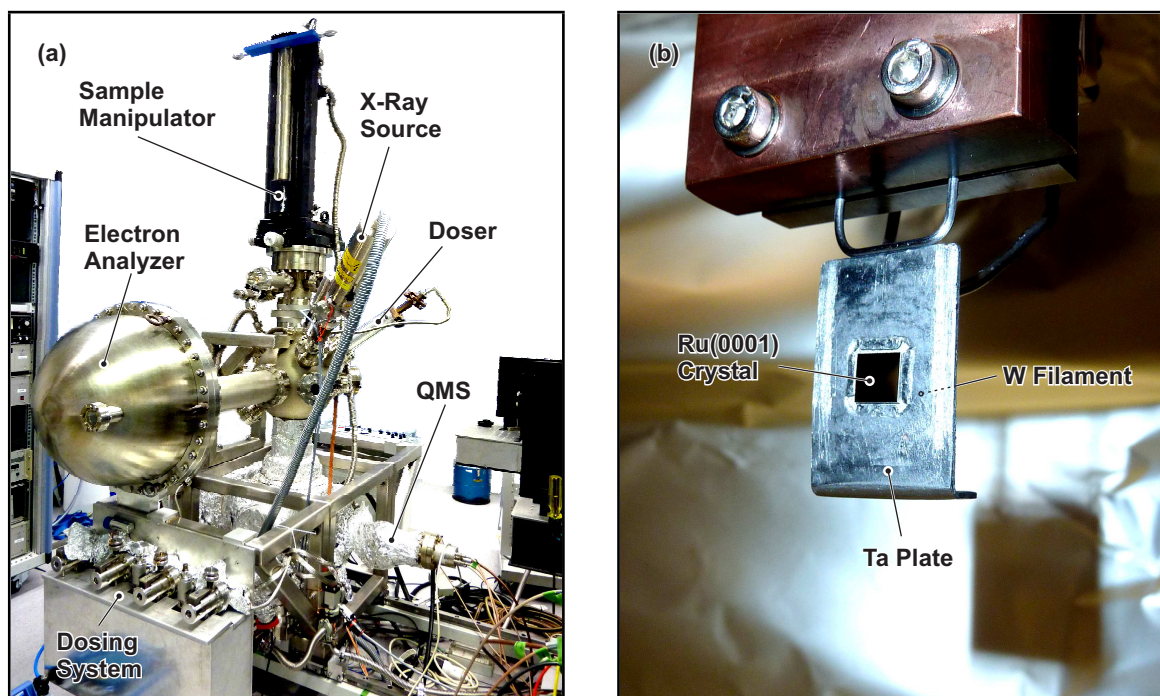


Abb. 3.12: (a) Foto der ZAPES II UHV-Kammer: Im Vordergrund ist ein hemisphärischer Analysator zu erkennen. Die Probe befindet sich innerhalb der Kugelkammer, welche unterhalb des Manipulators zu sehen ist. Die wesentlichen Apparate zur Präparation und Charakterisierung der Probe sind gekennzeichnet. Die Kammer wurde hier zum Ausheizen von dem optischen Tisch (rechts) weggefahren. (b) Ru(0001)-Kristall. Hinter der Tantalplatte, in welcher der Kristall gehalten ist, befindet sich ein Heizfilament.

Weiterhin stehen an der Messkammer eine Vielzahl von apparativen Möglichkeiten für die Präparation und der Charakterisierung der Proben zur Verfügung, die in der Abbildung 3.12 (a) zu sehen sind. Zur Reinigung der Oberfläche des Ru(0001)-Substrates, das in Abbildung 3.12 (b) gezeigt ist, wird eine Ionenkanone (Varian

Modell 981-2046) eingesetzt. Zur Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften des Substrates und der Graphenschichten steht eine LEED-Optik der Firma Omicron (Spectaleed, vier Gitter) zur Verfügung. Für die chemische Analyse der Probenoberfläche mittels XPS wird eine Röntgenquelle (Specs XR50) eingesetzt, die wahlweise mit Aluminium- oder Magnesiumanode betrieben werden kann. Zur Detektion und Analyse der photoemittierten Elektronen für XPS und 2PPE dient eine hemisphärischer Analysator (VSW HSA 150). Des Weiteren ist ein Quadrupolmassenspektrometer (Balzers QMA 150) für Restgasanalysen in der Pumpenebene integriert.

Für die Präparation der Graphenschichten durch thermische Zersetzung von Ethen kann dieses direkt über einen Mikrokapillardosierer auf die Ru(0001)-Oberfläche dosiert werden. Gespeist wird dieser über ein Dosiersystem, welches neben dem Ethen auch noch weitere Gase, wie Argon zum *Sputtern*, Kohlenmonoxid zur Probencharakterisierung und Sauerstoff zur Reinigung des Metallsubstrats in Glaskolben bereithält. Gepumpt wird das Dosiersystem über eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Vacuum TMU 71YP), die mit dem selben Vorvakuum wie die Drehdurchführung versorgt wird.

3.2.2 Elektronenanalysator

Der Elektronenanalysator HSA 150, der zur Detektion und Analyse der photoemittierten Elektronen an der ZAPES II-Messapparatur zum Einsatz kam, ist ein typischer hemisphärischer Analysator. Ihm ist ein elektronisches Linsensystem vorgeschaltet, welches sich in dem zylindrischen Verbindungsstück zur Messkammer (Abbildung 3.11) befindet und den Eintrittsspalt des Halbkugelanalysators auf die Probenoberfläche abbildet. Die Elektronen, die den Eintrittsspalt passieren, werden durch ein wohldefiniertes elektrisches Potential zwischen den beiden konzentrischen metallischen Sphären auf eine Bahn mit einem mittleren Radius von $R_0 = 150$ mm abgelenkt. Die Elektronen, deren Energie der über die Steuerelektronik (HSA3000, GCD) eingestellten Passenergie E_p entspricht, werden auf den Austrittsspalt fokussiert. Danach treffen sie auf eine Anordnung aus fünf Channeltrons, in denen sie vervielfacht und detektiert werden. Da deren Anordnung in Dispersionsrichtung des Analysators verläuft, detektiert jedes Channeltron in Bezug auf das mittlere einen kleinen, der Passenergie proportional verschobenen, Energiebereich. Durch Mittelung über alle Channeltrons kann man so ein $\sqrt{5}$ -mal besseres Signal zu Rausch-Verhältnis erreichen. Für die winkelaufgelösten Messungen wurde der Winkel θ zwischen der Oberflächennormalen der Probe und der Achse des Linsensystems des Elektronenanalysators variiert.

Die Größe des Eintrittsspalts kann über eine Drehdurchführung von außerhalb der UHV-Kammer alternativ zwischen 1×12 mm² und 6×12 mm² gewählt werden. Für XPS-Messungen wird üblicherweise der große Spalt eingesetzt, um möglichst viel Signal von der gesamten Probenoberfläche zu integrieren. Aufgrund des geringen Signals, welches man von den Bildpotentialzuständen am System Graphen/Ru(0001) erhält, erwies es sich als zweckmäßig, auf Kosten der Energie- und Winkelauflösung

auch für die 2PPE-Messungen den großen Spalt zu wählen. Die Energieauflösung ΔE lässt sich für einen hemisphärischen Analysator wie folgt angeben [208]:

$$\Delta E = E_p \times \left(\frac{w}{2R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \right) \quad (3.10)$$

Sie ist somit direkt proportional zur Passenergie. w und α sind dabei die Breite des Eintrittsspals und der Akzeptanzwinkel des Analysators. Die Passenergie wurde daher als Kompromiss zwischen Energieauflösung und Zählrate konstant zu 5.0 eV gewählt. Somit wurde mit einem variablen Retardierungsverhältnis $R = E_{\text{kin}}/E_p$ gearbeitet, wodurch die Energieauflösung über den gesamten Bereich der kinetischen Energie des 2PPE-Spektrums konstant bleibt.

Die Energieauflösung lässt sich leicht aus der Form der niederenergetischen Abschnidekante (Vakuumkante) des 2PPE-Spektrums bestimmen, welche eine um eine Instrumentenfunktion verbreiterte Stufenkante darstellt. Abbildung 3.13 zeigt die niederenergetische Abschnidekante von Ru(0001), die aufgrund des Austrittsunterschieds zwischen Probe und Analysator bei etwa $E_{\text{kin}} = 0.9$ eV liegt. Sie wurde durch eine Faltung aus einer Stufenfunktion und einer Gaußfunktion angepasst.

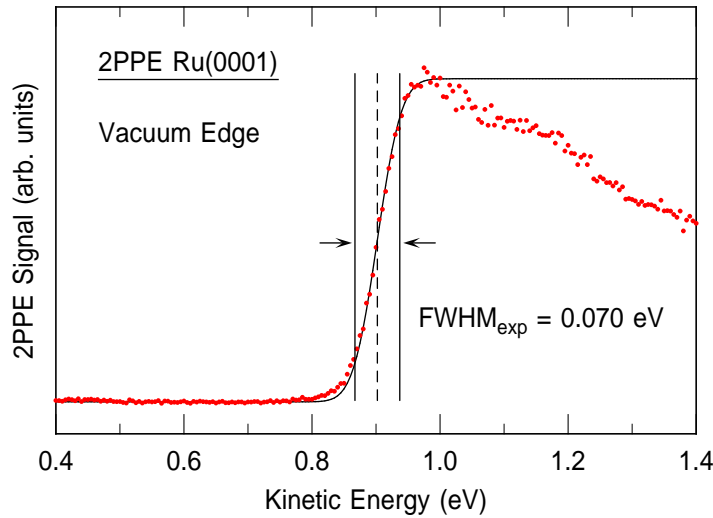


Abb. 3.13: 2PPE-Spektrum von sauberem Ru(0001) im Bereich der Vakuumkante. An die Datenpunkte ist eine gaußverbreiterte Stufenfunktion (durchgezogene Linie) angepasst worden.

Für das Experiment lässt sich somit mit dem großen Eintrittsspalt und einer Passenergie von $E_p = 5.0$ eV eine Gesamtenergieauflösung von $\Delta E_{\text{exp.}} = 70$ meV festlegen. Nach Reduzierung um die spektrale Breite der Laserimpulse erhält man für die reine Energieauflösung des Analysators $\Delta E_{\text{det}} = 31$ meV. Da die Winkelauflösung des Analysators $\Delta\theta$ proportional zur Wurzel der Passenergie $\sqrt{E_p}$ ist, lässt sie sich

leicht aus früheren Messungen bestimmen. Für eine kinetische Energie der Elektronen $E_{\text{kin}} = 1.72$ eV und einer Passenergie von $E_p = 1.5$ eV ergab sich [144]

$$\Delta\theta = \pm 1.2^\circ \quad (3.11)$$

bzw. für die Auflösung des Parallelimpulses $\Delta k_{\parallel} = 0.512\sqrt{E_{\text{kin}}} \times \Delta\theta$ [144]

$$\Delta k_{\parallel} = \pm 0.014 \text{ \AA}^{-1}. \quad (3.12)$$

Für $E_p = 5.0$ eV und der typischen kinetischen Energie des ersten Bildpotentialzustands im 2PPE-Spektrum von $E_{\text{kin}} = 2.01$ eV erhält man nach obiger Überlegung für dieses Experiment

$$\Delta\theta = \pm 2.2^\circ \quad (3.13)$$

bzw.

$$\Delta k_{\parallel} = \pm 0.028 \text{ \AA}^{-1}, \quad (3.14)$$

also nur eine Verringerung der Auflösung des Parallelimpulses um den Faktor zwei.

3.2.3 Lasersystem System

Zur Untersuchung von Graphen/Ru(0001) wurde das Lasersystem des Experimentes ZAPES II verwendet, welches in Abbildung 3.14 schematisch dargestellt ist. Es zeichnet sich besonders durch die Kombinierbarkeit dreier „Farben“ der Laserimpulse im infraroten (IR), im blauen und ultravioletten (UV) Wellenlängenbereich bei einer hohen Repetitionsrate aus. Der Aufbau basiert auf einem modengekoppelten Ti:Saphir-Oszillator (Spectra Physics Tsunami), welcher ultrakurze IR- Laserimpulse mit einer Repetitionsrate von $R_{\text{rep}} = 82$ MHz liefert. Die Zentralwellenlänge ist für den verwendeten Spiegelsatz in einem weiten Bereich von $\lambda_{\text{IR}} = 760$ bis 830 nm über Variation der Spaltposition im Resonator abstimmbare. Die entsprechenden Photonenenergien $\hbar\omega_{\text{IR}}$ liegen damit im Bereich von 1.49 bis 1.63 eV. Die mittlere Ausgangsleistung beträgt typischerweise $\bar{P}_{\text{IR}} = 1.1$ W bzw. die mittlere Leistung vor der UHV-Kammer ist $\bar{P}_{\text{IR}} \approx 155$ mW. Gepumpt wird der Ti:Saphir-Oszillator von einem Dioden gepumpten Nd:YVO4-Festkörperlaser (Coherent Verdi V10), der über Frequenzverdopplung im Resonator in einem LBO-Kristall kontinuierliches Licht mit einer Wellenlänge $\lambda = 532$ nm und einer Ausgangsleistung von 7.5 W liefert. Die Polarisation des IR-Laserlichts wird zunächst über ein Periskop (nicht abgebildet) von senkrecht zu parallel zur Ebene des optischen Tisches gedreht und an einem Strahlteiler (BS) im Verhältnis 1:1 aufgeteilt.

Ein Teil wird dem Tripler (Inrad 5-050 Ultrafast Harmonic Generation System) zugeführt. In diesem wird im ersten Schritt durch Fokussierung in einen nichtlinearen Kristall (LBO Typ I, $d = 1.5$ mm) die zweite Harmonische ($2\hbar\omega_{\text{IR}}$) erzeugt (SHG, *Second Harmonic Generation*). Diese wird in einem weiteren nichtlinearen Kristall (BBO

teil, dass durch die höhere Endzustandsenergie eines Elektrons im 2PPE-Spektrum über Gleichung 2.31 ein weiterer Bereich des Impulsraums zugänglich ist. Zum anderen erleichtert der Vergleich von 2PPE-Spektren mit unterschiedlichen Wellenlängenkombinationen deren Interpretation, da dabei Zustände teilweise bei anderen kinetischen Energien erscheinen können oder nicht mehr auftreten. Dazu kann der IR-Strahl nach dem Retroreflektor über einen klappbaren Spiegel in einen Aufbau zur Frequenzverdopplung eingekoppelt werden. Der Strahl wird über einen Fokussierspiegel ($f = 10$ cm) in einen nichtlinearen Kristall (BBO Typ I, $d = 0.5$ mm) fokussiert, wobei die zweite Harmonische ($2\hbar\omega_{\text{IR}}$) erzeugt wird und anschließend durch einen Rekollimierspiegel ($f = 10$ cm) rekollimiert. Damit sind Zentralwellenlängen im Bereich von $\lambda_{\text{blue}} = 380$ bis 415 nm bzw. Photonenenergien zwischen $\hbar\omega_{\text{blue}} = 2.99$ und 3.26 eV bei einer typischen mittleren Leistung von bis zu $\bar{P}_{\text{blue}} = 35$ mW vor der UHV-Kammer möglich. Da der Kristall auf einem Verschiebetische montiert ist, kann er zur Leistungsregulierung mehr oder weniger in den Fokus der Fundamentalen gefahren werden. Auch im blauen Strahlengang befindet sich für die Variation der Polarisation des Laserlichts eine entsprechende $\lambda/2$ -Platte.

Zur Kompensation der positiven Gruppengeschwindigkeitsdispersion, die in den nichtlinearen optischen Kristallen und dem Kammerfenster auftritt, werden Prismenkompressoren eingesetzt, die auf die verschiedenen Wellenlängen hin optimiert sind. Im infraroten Strahlengang kommt dabei eine Brewsterprismenpaar aus SF10 und im blauen und ultravioletten Strahlengang jeweils eines aus Quarzglas zum Einsatz.

Mit Ausnahme des Periskops, welches aus zwei dichroitischen Spiegeln der Zentralwellenlänge von $\lambda = 800$ nm aufgebaut ist, werden im IR-Strahlengang durchgehen Silberspiegel eingesetzt. Für das blaue und das UV Laserlicht hingegen werden dichroitische Spiegel mit Zentralwellenlängen von $\lambda = 400$ nm bzw. $\lambda = 266$ nm eingesetzt um die Verluste möglichst gering zu halten.

Die kollineare Überlagerung von Anrege- und Abfragestrahl geschieht an einem dichroitischen UV-Spiegel. Über einen Aluminium- Fokussierspiegel ($f = 50$ cm) werden die Strahlen dann im Falle normaler Emission unter einem Winkel von $\theta = 75^\circ$ zur Oberflächennormalen auf die Probe fokussiert.

Zur Charakterisierung der IR- und der UV-Laserimpulse kann der Strahl durch einen Klappspiegel nach dem Fokussierspiegel und vor dem Eintritt in die UHV-Kammer in einen Analysestrahlengang eingekoppelt werden. Über einen langen Strahlweg von mehreren Metern ist eine präzise Optimierung des räumlichen Überlapps beider Laserstrahlen im Nah- und Fernfeld möglich. Zur Vergleichbarkeit mit dem Ort der Probe durchläuft das Laserlicht dort ein dem Kammerfenster vergleichbares Plansubstrat. Die Impulsdauer der IR-Impulse wird mittels Interferometrischer Autokorrelation [209, 210] gemessen und beträgt typischerweise $\tau_{\text{IR}} = 45$ fs. Die Kreuzkorrelation der blauen und UV Laserimpulse wird am Ort der Probe aus den zeitabhängigen Messungen bestimmt. Für einen typischen Wert der blauen Impulse von $\tau_{\text{blue}} = 50$ fs ergibt sich relativ dazu eine übliche Impulsdauer von $\tau_{\text{UV}} = 65$ fs für UV. Dabei wurde

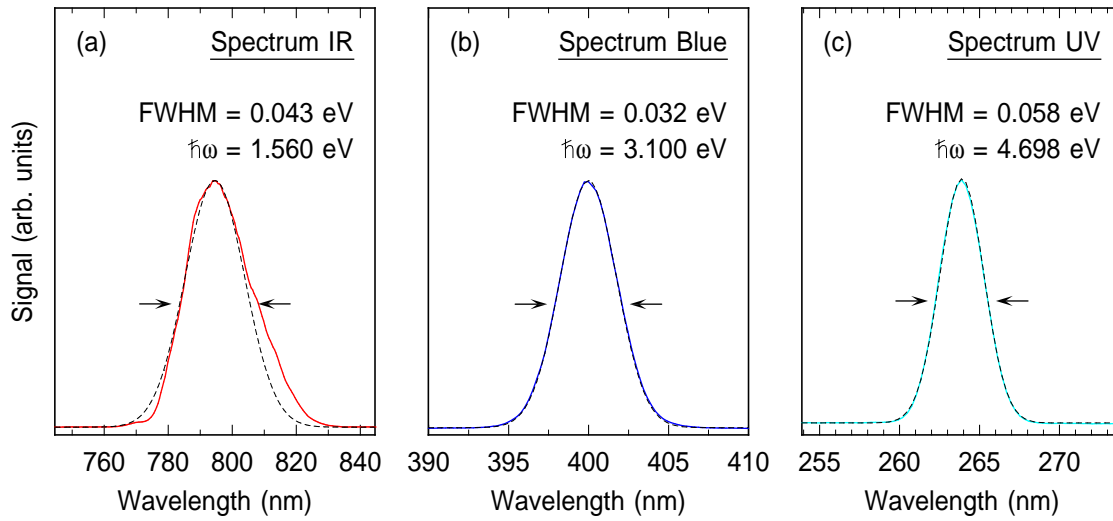


Abb. 3.15: Typische Laserspektren der (a) Laserfundamentalen, (b) zweiten Harmonischen und (c) dritten Harmonischen des ZAPES II Oszillatorsystems. Zusätzlich zu den Photonenenergien $\hbar\omega$ sind auch die jeweiligen energetischen Halbwertsbreiten angegeben.

jeweils eine gaußförmige zeitliche Impulsform zugrunde gelegt.

Weiterhin besteht die Möglichkeit durch Differenzfrequenzerzeugung zwischen dem IR- und dem UV-Laserlicht in einem weiteren BBO-Kristall blaues Licht zu erzeugen, welches über eine Fluoreszenzkarte sichtbar gemacht wird und zur Bestimmung des Nullpunktes der Zeitverzögerung Δt und zur Aufnahme der Kreuzkorrelation mittels Photodiode dient. Für die Bestimmung der Zentralwellenlängen, werden die Strahlen über einen klappbaren Spiegel in ein Spektrometer (Ocean Optics SD-1000) eingekoppelt. Typische Laserspektren sind in Abbildung 3.15 dargestellt. Dort ist jeweils auch die spektrale Breite der Laserimpulse mit angegeben. Das Impulsdauer-Bandbreitenprodukt ($\tau\Delta\nu_{\text{IR}} = 0.47$ und $\tau\Delta\nu_{\text{blue}} = 0.39$) zeigt, dass die infraroten und blauen Laserimpulse transformlimitiert sind. Dass der Wert der blauen Laserimpulse den für gaußförmige Impulse minimal möglichen von $\tau\Delta\nu = 0.44$ sogar unterschreitet, liegt daran, dass der absolute Wert von τ_{blue} in den gezeigten Spektren etwas größer als der angenommene Wert von 50 fs ist. Mit einem Impulsdauer-Bandbreitenprodukt von $\tau\Delta\nu_{\text{UV}} = 0.91$ erreichen die UV-Laserimpulse nicht transformlimitiert.

3.2.4 Präparation von Graphen auf Ru(0001)

Präparation der sauberen Ru(0001)-Oberfläche

Die Graphenschichten wurden auf einem Rutheniumkristall präpariert, welcher bereits für Untersuchungen des Wachstums der Graphenschichten an sich sowie von Platin- und Kobaltfilmen auf Graphen mittels Rastertunnelmikroskopie (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*) eingesetzt wurde [211–213]. Der Kristall, der mit einer

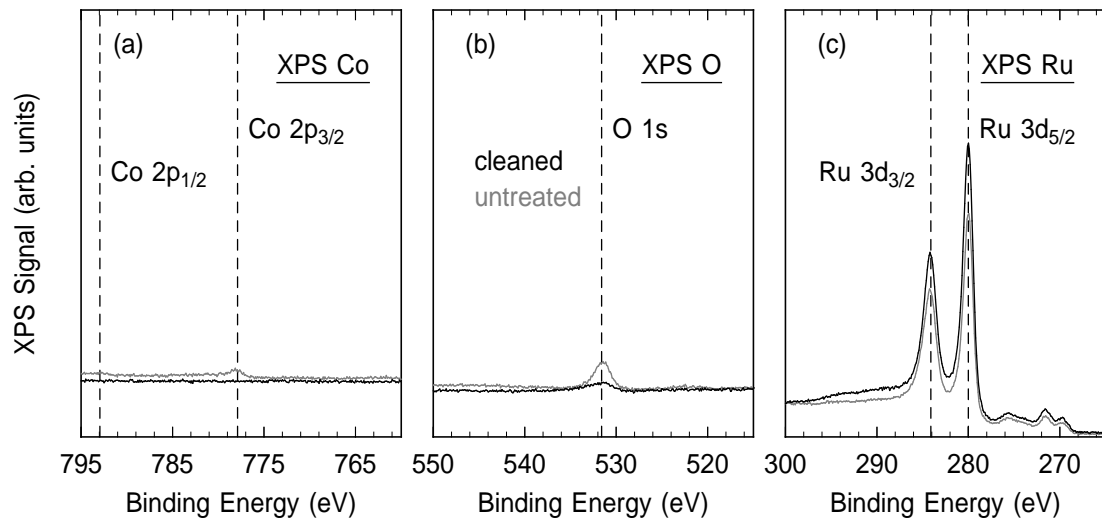


Abb. 3.16: XPS Spektren der Ru(0001)-Oberfläche vor und nach der Reinigung. Neben den dominanten Ru 3d-Linien (c) treten die der Verunreinigungen durch (a) Co und (b) O auf. Nach der Reinigung sieht man einen leichten Anstieg des Signals von Ru und einen deutlichen Rückgang der Signale der Verunreinigungen.

Genauigkeit von $\pm 0.5^\circ$ senkrecht zur (0001)-Richtung geschnitten ist, war somit zu Beginn der Experimente im Rahmen dieser Arbeit in einem gut präparierten und topologisch gut charakterisierten Zustand. Er besitzt eine polierte quadratische Vorderseite mit einer Fläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ mit einer umlaufenden Stufe, an der er in eine Tantal-Halteplatte fixiert ist, welche zur Halterung im STM diene. An dies Platte wurde mittels Laserschweißung ein 1 mm dicker U-förmiger Tantal-Draht fixiert, mit dem die Probe in den Kupferkühlkopf des Kryostaten geklemmt ist. Damit wird eine ausreichende Kühlung, aber auch eine reduzierte Wärmeankopplung an den Kryostaten gewährleistet, was wichtig ist, um den Kristall auf hohe Temperaturen heizen zu können. Zum Heizen der Probe sind in geringem Abstand hinter ihr zwei 50 W Wolfram Filamente angebracht, welche von einem Heiznetzteil (Eigenbau) betrieben werden. Um die die notwendigen Temperaturen erreichen zu können, wird die Probe beim Heizen mittels Elektronenbombardement mit einer Spannung von $U_{\text{bias}} = 1.1 \text{ kV}$ gegenüber den Filamenten vorgespannt. Die Proben temperatur wurde mit einem Pyrometer (Keller Optix-G) gemessen, was für die Präparation der Graphenschichten ausreichend genau ist.

Nach dem Einbau der Ru(0001)-Probe in die Messkammer wurde diese zur Grundreinigung erneut zwei 30-minütigen *Sputter*-Zyklen mit Argon bei einem Probenstrom von $I_s = 5 \mu\text{A}$ unterzogen. Die verwendete Ionenenergie betrug 0.6 keV beim ersten und 1.0 keV bei zweiten Zyklus. Vor, nach und zwischen den Zyklen wurde die Probe langsam auf $T_s \approx 1200 \text{ K}$ geheizt. Die üblichen Kohlenstoffverunreinigungen der Oberfläche stellen für die Präparation von Graphenschichten keinen Nachteil dar. Dar-

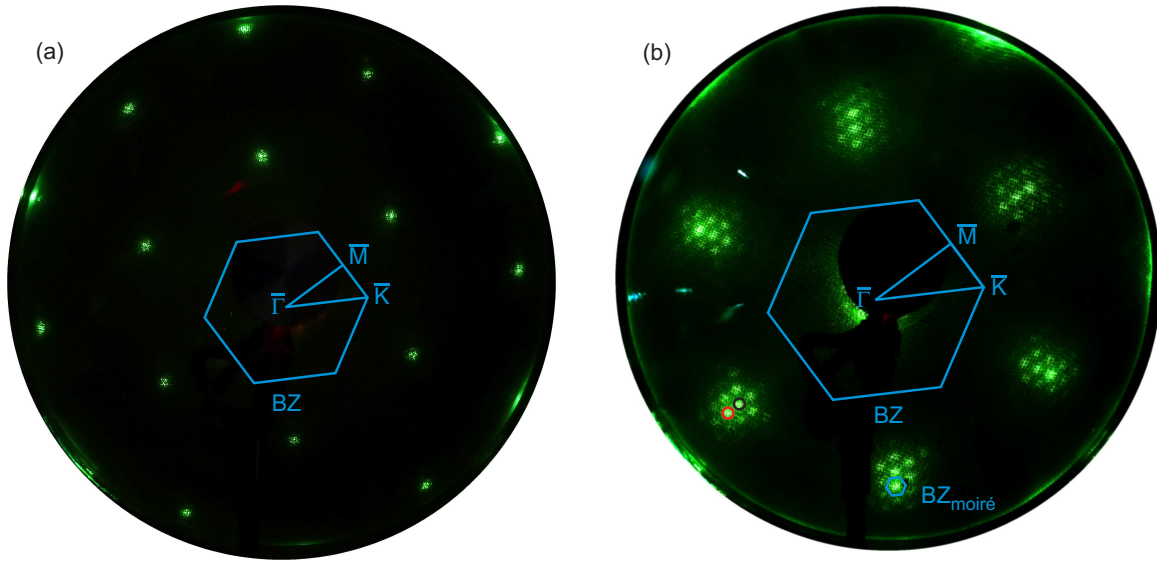


Abb. 3.17: LEED-Muster der (a) sauberen und (b) graphenbedeckten Ru(0001)-Oberfläche aufgenommen bei Elektronenenergien von $E = 222.9$ eV bzw. $E = 145.5$ eV. Die Oberflächenbrillouinzone sind als blaue Linien gekennzeichnet. In (b) ist zusätzlich die Oberflächenbrillouinzone der Moiré-Überstruktur eingezeichnet. Der rote und der schwarze Kreis markieren jeweils den $(\bar{1}\bar{1})$ -Spot vom Graphen bzw. vom Substrat.

um erweist sich diese Grundreinigung im Vergleich zu den häufigeren *Sputter*-Zyklen des Ru(0001)-Kristalls, der für die Messungen von He/Cu(111) eingesetzt wurde, als vollkommen ausreichend.

Zur Überprüfung der chemischen Sauberkeit der Probe wurden vor und nach dem *Sputtern* XPS-Messungen durchgeführt. Aufgrund der früheren Messungen wurde besonders auf Verunreinigungen durch Kobalt geachtet, welche durch die Reinigung restlos entfernt werden konnten, wie die Abbildung 3.16 zeigt. Da die C 1s-Linie des Kohlenstoffs mit dem Ru $3d_{3/2}$ -Peak zusammenfällt [214], kann die typische Kohlenstoffverunreinigung [215] des Rutheniums nicht aufgelöst werden. Diese werden in Sauerstoffzyklen von der Oberfläche entfernt, bei denen Kohlenstoff durch sukzessiver Sauerstoffdosierung und Heizen auf $T_s \approx 1000$ K an die Oberfläche segregiert, oxidiert wird und desorbiert [215]. Der restliche Sauerstoff wurde durch starkes Heizen auf $T_s \gtrsim 1500$ K desorbiert, was durch ein Verschwinden der typischen Zwischenspots der $O(2 \times 1)$ -Überstruktur [216, 217] im LEED-Muster bestätigt wurde. Abbildung 3.17 (a) zeigt LEED-Aufnahmen der sauberen Ru(0001)-Oberfläche, deren scharfe Spots auf eine glatte Oberfläche hindeuten. Die Orientierung des Kristalls weist eine leichte Rotation der $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} -Richtung um etwa 7° gegen die Einfallsebene des Laserstrahls auf.

Präparation einer Graphen-Monolage

Die Möglichkeit der Präparation von geordneten graphitartigen Schichten auf der Oberfläche von Metallen wurde bereits Ende der Sechziger Jahre entdeckt. In LEED-Experimenten sah man eine regelmäßige Struktur, welche zum einen durch die thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen und zum anderen durch Segregation von Kohlenstoff aus dem Festkörpervolumen an die Oberfläche bei erhöhten Temperaturen auftrat [29, 218, 219]. Neben den gängigen Methoden der Präparation von epitaktischen Graphen auf Siliziumkarbid [220–222] und Spaltung von Graphitkristallen mittels Klebeband (*Exfoliation*) [30] ist das Wachstum von wohlgeordneten Graphenschichten besonders auf den Oberflächen von Übergangsmetallen noch heute von entscheidender Bedeutung [166, 181, 184, 186, 223–226]. Eine gute Übersicht dazu bietet Referenz [227].

Im vorliegenden Experiment wurde Ethen (C_2H_4 , auch Ethylen) auf die heiße Ru(0001)-Oberfläche dosiert. Dieses Verfahren führt zu einer besseren langreichweitigen Ordnung der Graphenschicht, als sukzessive Adsorption von Kohlenwasserstoffen bei kalter Probe mit anschließendem Heizen [212]. Die Proben temperatur von $T_s \approx 1300$ K wurde so gewählt, dass die Segregation von Kohlenstoff in den Festkörper vermieden wird, welche ab 1400 K verstärkt auftritt [212]. Es wurde typischerweise 600 s lang bei einem Druck von $p = 2.5 \times 10^{-9}$ mbar Ethen dosiert, welches eine Reinheit von besser 99.95 % aufwies. Dies ist mehr als ausreichend, um eine Monolage zu präparieren [166], zumal der lokale Druck am Substrat direkt vor dem Mikrokapillardosierer um zwei Größenordnung höher sein dürfte [228]. Die entsprechende Dosis liegt somit bei etwa 100 L. Da die geschlossene Graphenschicht nahezu inert ist, ist die Präparation ein selbstlimitierender Prozess [228]. D.h. dass man eine Bedeckung von einer Monolage nicht überschreitet, solange durch nicht zu hohe Temperaturen vermieden wird, dass sich Kohlenstoff aus dem Substrat zwischen diesem und dem Graphen anlagert. Zum Ausheilen der Graphenschicht wurde die Temperatur nach dem Dosieren noch 600 s weiter konstant gehalten.

Die so präparierten Graphenschichten erweisen sich als äußerst inert. Wie bereits in Referenz [181] und [229] festgestellt wurde, sind diese sogar stabil an Luft, was in dem vorliegenden Experiment dadurch bestätigt werden kann, dass die LEED-Struktur aus Abbildung 3.17 (b) selbst bei Lagerung an der Atmosphäre nach mehreren Monaten noch erkennbar war. Trotzdem wurde die Graphenschichten etwa wöchentlich erneuert und zwischen den Messungen mehrmals täglich auf $t_s > 500$ K geheizt, um mögliche Restgasadsorbate zu entfernen. In 2PPE-Messungen konnte über einen Zeitraum mindestens vier Stunden keine signifikante Änderung im Spektrum festgestellt werden.

Zur Entfernung der Graphenschichten wurde diese mit einem Probenstrom von $I_s = 5 \mu\text{A}$ und einer Argonionenenergie von 1.0 keV 20 Minuten lang *aufgesputtert*, da eine reine Sauerstoffbehandlung wegen der geringen Reaktivität nicht ausreicht [29]. Diese Prozedur wurde von mehreren Sauerstoffzyklen gefolgt.

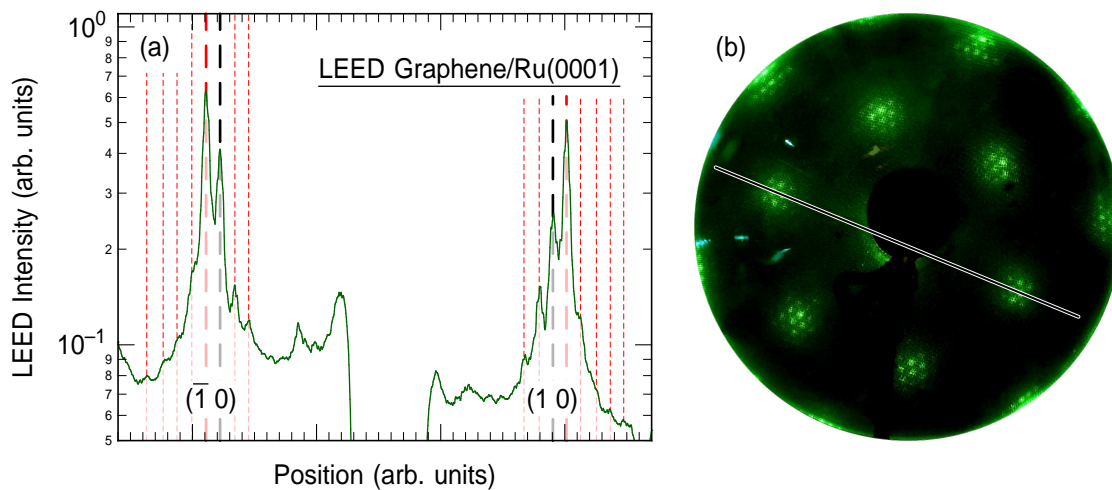


Abb. 3.18: (a) Intensitätsverlauf in halblogarithmischer Darstellung einer LEED-Aufnahme von einer Monolage Graphen/Ru(0001) bei einer Elektronenenergie von $E = 195.5$ eV. Die dicken gestrichelten Linien geben die Lage der Substratspots (schwarz) bzw. der Graphen-spots (rot) an. Die dünnen gestrichelten Linien kennzeichnen die Satellitenspots der Moiré-Überstruktur. Der Intensitätsverlauf wurde entlang der in (b) gezeigten Linie vom Spot $(\bar{1} 0)$ zu Spot $(1 0)$ gemessen.

Die erfolgreiche Präparation kann anhand des charakteristischen LEED-Musters überprüft werden, welches in Abbildung 3.17 (b) zu sehen ist. Im Bereich der Spots erster Ordnung (roter Kreis) sind deutlich die Satelliten der Moiré-Überstruktur zu erkennen. Die größere Gitterkonstante des Rutheniums gegenüber der des Graphens führt zum Auftreten weiterer Spots erster Ordnung (schwarzer Kreis), welche weiter innerhalb liegen [177, 228]. Abbildung 3.18 (a) zeigt eine genauere Analyse der Überstruktur anhand von Intensitätsprofilen, die entlang der in Abbildung 3.18 (b) gezeigten Richtung aus der LEED-Aufnahme extrahiert wurden. In Analogie zu Abbildung 3.17 (b) sind die Spots des Graphens und des Ru(0001)-Substrats durch dicke rote bzw. schwarze Linien markiert. Die Positionen der Spots der Überstruktur sind als dünne rote gestrichelte Linien gekennzeichnet. Ein Vergleich der Verhältnisse der Spotabstände lässt trotz des relativ großen Fehlers dieser Messung eine (12.5×12.5) Graphen auf (11.5×11.5) Ru Moiré-Überstruktur plausibel erscheinen. Eine mögliche Rotation der Graphenlage gegen das Substrat, wie in Referenz [230] beschrieben, ist nicht erkennbar.

Die bereits erwähnte Schwierigkeit, Kohlenstoff mittels XPS auf Ruthenium untersuchen, macht es schwierig das Graphen chemisch nachzuweisen. Zu diesem Zweck wurden in Abbildung 3.19 die Spektren der sauberen und graphenbedeckten Oberfläche auf den Ru $3d_{5/2}$ -Peak normiert und voneinander abgezogen. Man erkennt einen schwachen Peak, der mit den energetischen Positionen und den relativen Amplituden der C $1s$ -Linien der H- und L-Areale von Graphen/Ru(0001) [177, 181] übereinstimmt.

Um zu überprüfen, ob die Präparationsmethode eine geschlossene Graphenschicht hervorbringt, wurde die Oberfläche testweise einer Dosis Kohlenmonoxid ausgesetzt. Dazu wurde 360 s bei $p = 5 \times 10^{-9}$ mbar auf die eingekühlte Probe dosiert. Durch anschließendes leichtes Heizen der Probe auf Raumtemperatur wird physisorbiertes CO von den graphenbedeckten Arealen entfernt, während es auf Ru erst ab $T = 350$ K merklich desorbiert [207]. In anschließenden XPS-Messungen konnten kein zusätzlicher Sauerstoff vom CO festgestellt werden. Das zeigt, dass nur ein geringer Anteil an nicht Graphen-bedeckten Ruthenium Arealen existiert.

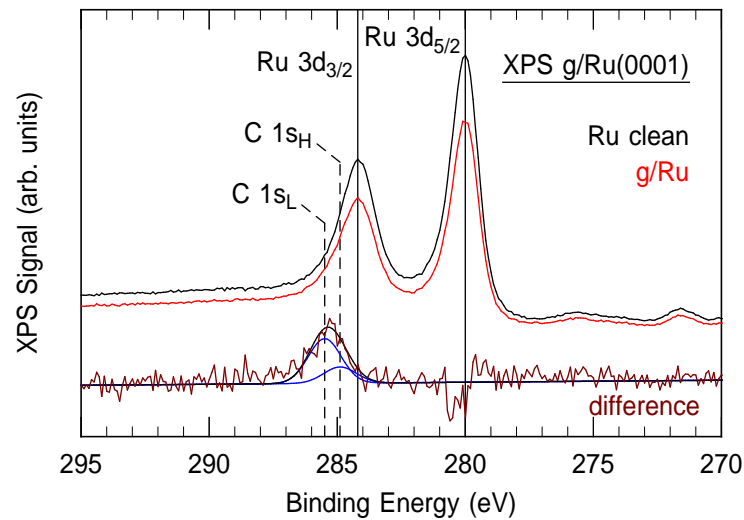


Abb. 3.19: XPS-Spektrum der Ru(0001)-Probe vor (schwarz) und nach (rot) der Präparation einer Monolage Graphen. Die Lage der Ru 3d_{3/2} und Ru 3d_{5/2}-Zustände sind durch durchgezogenen Linien gekennzeichnet. Die dunkelrote Kurve zeigt das Differenzspektrum. Die Lage der beiden C 1s-Zustände der H- und L-Areale, welche durch eine Superposition zweier Gaußkurven (blau) angedeutet sind, sind mit gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Kapitel 4

Elektronendynamik an der heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche

In diesem Kapitel sollen nun die experimentellen Ergebnisse der Untersuchung der Elektronendynamik an der sauberen und der heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche mittels zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie vorgestellt werden. Dazu wird zunächst einführend ein kurzer Überblick über die qualitative Struktur der 2PPE-Spektren gegeben, bevor in den folgenden Abschnitten im Detail auf die quantitative Auswertung dieser eingegangen wird.

Die Abbildungen 4.1 (a) und (b) zeigen in pseudo-dreidimensionaler Darstellung typische 2PPE-Spektren der Cu(111)-Oberfläche ohne bzw. mit Heliumbedeckung. Diese wurden beide unter Verwendung von VIS- und UV-Laserimpulsen in normaler Emission aufgenommen, was bedeutet, dass nur Elektronen detektiert wurden, die die Probe nahezu senkrecht verlassen. Da die Datenpunkte auf sehr viele Energiewerte verteilt sind, wurden die Spektren anhand eines gleitenden Durchschnitts mit exponentiell abfallender Gewichtung gemittelt. Auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche sind die Peaks dreier elektronischer Zustände deutlich erkennbar. Der intensivste Peak bei der niedrigsten Endzustandsenergie $E - E_{\text{vac}}$ kann dem Signal des ersten Bildpotentialzustands $n = 1$ zugeordnete werden, der mit den UV-Laserimpulsen besetzt und mit den VIS-Laserimpulsen ausgelesen wird. Entsprechend wird der Peak mit der geringsten Intensität bei der höchsten Endzustandsenergie von etwa $E - E_{\text{vac}} \approx 2$ eV dem zweiten Bildpotentialzustand $n = 2$ zugeordnet. Zwischen den beiden Zuständen befindet sich das 2PPE-Signal des Shockley-Oberflächenzustands, welcher in einem direkten Zweiphotonen-Prozess mit einem UV- und einem VIS-Photon photoemittiert wird. Da dieser Übergang nichtresonant ist, entspricht der Verlauf des zugehörigen 2PPE-Signals in Abhängigkeit von der Verzögerung (*Time Delay*) zwischen Anrege- und Abfrageimpuls der Kreuzkorrelation beider Laserimpulse. Gegenüber dieser zeigt sich im 2PPE-Signal sowohl des ($n = 1$)- als auch des ($n = 2$)-Zustands ein deutlich langsamerer Abfall mit steigender Verzögerung, was durch die endliche Lebensdauer dieser Zwischenzustände verursacht wird.

Die 2PPE-Spektren in Abbildung 4.1 (b) mit Heliumbedeckung wurden bei einem Helium-Hintergrunddruck von $p_{\text{He}} = 5.0 \times 10^{-8}$ mbar aufgenommen, um der

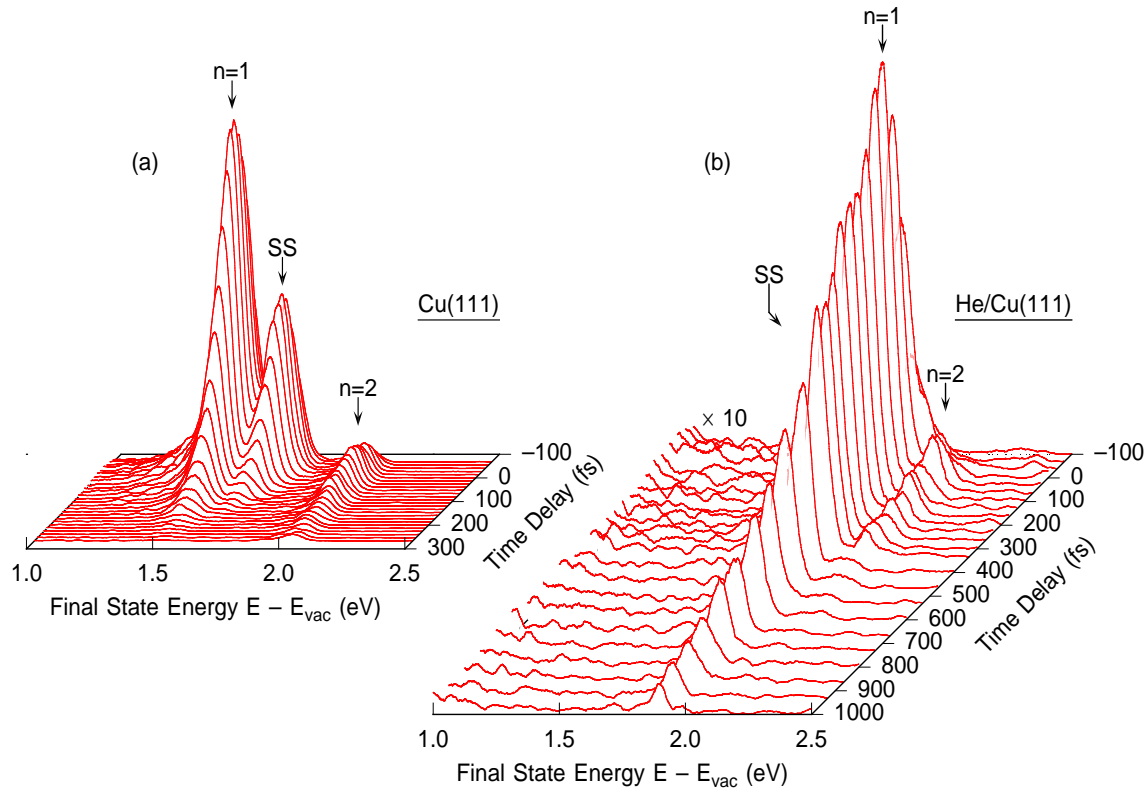


Abb. 4.1: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der experimentell ermittelten 2PPE-Spektren für die (a) saubere und (b) heliumbedeckte Cu(111)-Oberfläche. Sie sind über der Endzustandsenergie $E - E_{\text{vac}}$ in Bezug auf das Vakuumniveau und der zeitlichen Verzögerung Δt zwischen Anrege- und Abfrageimpuls aufgetragen.

Desorption der Heliumatome durch die Laserstrahlung entgegenzuwirken. Dies resultiert, wie in Abschnitt 4.4 noch gezeigt werden wird, in einer Sättigungsbedeckung von einer Monolage. Aufgrund des geringeren 2PPE-Signals wurden die gezeigten Spektren um den Faktor 10 vergrößert dargestellt. Deutlich zu erkennen ist hier, dass sich die energetische Lage insbesondere des ($n = 1$)-Zustands stark verändert. Dessen Peakmaximum liegt nun bei einer wesentlich höheren Endzustandsenergie. Die Endzustandsenergie des Shockley-Zustands ändert sich im Vergleich dazu deutlich weniger, sodass er nun auf der niederenergetischen Flanke des ($n = 1$)-Zustands liegt, durch den er in der Abbildung verdeckt wird. Auch der ($n = 2$)-Zustand weist eine gewisse Verschiebung zu höheren Endzustandsenergien auf. Besonders augenfällig ist auch der wesentlich langsamere Abfall des 2PPE-Signals des ersten Bildpotentialzustands $n = 1$ mit steigendem Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls als bei der sauberen Cu(111)-Oberfläche. Dies lässt auf eine deutliche Zunahme der Lebensdauer des Zustands durch die Heliumadsorption schließen.

Nach diesem kurzen Überblick über die wesentlichen charakteristischen Eigenschaften des 2PPE-Signals der sauberen und heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche wird nun im folgenden Abschnitt 4.2 quantitativ auf die Spektroskopie der einzelnen elektronischen Zustände an der sauberen und heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche eingegangen und es werden deren Energien ermittelt. Die Ergebnisse der Energien der Bildpotentialzustände sind dabei (wenn nicht anders vermerkt) relativ zum Vakuum angegeben, die des Shockley-Oberflächenzustands relativ zum Ferminiveau. Aus Gründen der besseren Lesbarkeit werden deshalb in diesem Kapitel, soweit der Bezug eindeutig ist, die Ausdrücke $E_n - E_{\text{vac}}$ im Text zu E_n und $E_{\text{SS}} - E_{\text{F}}$ zu E_{SS} vereinfacht. An dieser Stelle sei auch nochmal zur Klarheit hervorgehoben, dass zur Beschreibung der Änderung der energetischen Lage der Bildpotentialzustände häufig der Begriff der Bindungsenergie E_{B} gebraucht wird, der sich auf das Vakuumniveau bezieht, und sich gegenüber E_n lediglich im Vorzeichen unterscheidet. Da für die Festlegung der Energie des Shockley-Oberflächenzustands die Kenntnis der Austrittsarbeit notwendig ist, wird vorweg in Abschnitt 4.1 die Ermittlung derselben für die Cu(111)-Oberfläche vorgestellt und deren Änderung durch Adsorption einer Monolage Helium quantifiziert. Abschnitt 4.3 befasst sich dann eingehend mit der Untersuchung der Zerfalldynamik der Elektronen in den Bildpotentialzuständen an der sauberen Metalloberfläche und ihrer Entkopplung durch die Adsorption eines dünnen Heliumfilms. Die Abhängigkeit der Heliumbedeckung von dem im Experiment verwendeten Helium-Hintergrunddruck wird dann in Abschnitt 4.4 genauer beleuchtet. Abschließend werden die Ergebnisse in Abschnitt 4.5 diskutiert und mit Modellrechnungen verglichen.

4.1 Austrittsarbeiten

Im vorliegenden Experiment wurde die UV-Photonenenergie mit typischerweise $\hbar\omega_{\text{UV}} = 4.54$ eV gezielt geringer gewählt als die Austrittsarbeit Φ der Cu(111)-Probe, damit ein störender Untergrund im 2PPE-Spektrum von Elektronen aus einem direkten Einphotonen-Photoemissions-Prozess vermieden wird. Damit werden keine Bildpotentialzustände mit Quantenzahlen $n > 2$ effizient angeregt. Da die Bestimmung der Austrittsarbeit der Probe über die Konvergenz der Rydberg-artigen Serie der Bildpotentialzustände die Auflösung höherer Zustände erfordert, kann sie hier nicht eingesetzt werden. Die alternative Methode der Bestimmung der Austrittsarbeit über Gleichung 2.34 erfordert die Kenntnis der energetischen Lage der niederenergetischen Abschneidekante und der Projektion der Fermikante in das 2PPE-Spektrum. Durch die Art der Datenauswertung (vgl. Abschnitt 3.1.3) zeigen die mit dem Flugzeitspektrometer gemessenen 2PPE-Spektren stets die Endzustandsenergien $E - E_{\text{vac}}$, d.h. die kinetische Energie der Elektronen direkt an der Probe. Während somit die Lage der niederenergetischen Abschneidekante wohlbekannt ist und in den 2PPE-Spektren stets bei 0 eV liegt, ist keine ausgeprägte Signatur der Fermikante in den

2PPE-Spektren der Cu(111)-Oberfläche erkennbar. Wohl aber wird der Austrittsunterschied $\Delta\Phi$ zwischen der Probe und dem graphitiertem Eintrittsgitter des Flugzeitspektrometers bei jeder Messung bestimmt. So auch bei 2PPE-Messungen, die auf dem sauberen Ru(0001)-Substrat gemacht wurden. Bei diesen ist die Projektion der Fermikante ins 2PPE-Spektrum sichtbar.

Im Folgenden wird deshalb zunächst die Austrittsarbeit des Ru(0001)-Substrats bestimmt. Durch die Kenntnis des Austrittsunterschieds $\Delta\Phi$ zum Eintrittsgitter des Flugzeitspektrometers ist dessen Austrittsarbeit Φ_{det} ein wohldefinierter Referenzwert. In Relation zu diesem werden in jeder Messung über $\Delta\Phi$ die Austrittsarbeit der Cu(111)-Probe bestimmt.

Abbildung 4.2 zeigt solch ein Spektrum in normaler Emission, welches mit Photonenenergien von $\hbar\omega_{\text{UV}} = 5.23$ eV und $\hbar\omega_{\text{VIS}} = 2.60$ eV bzw. den entsprechenden Wellenlängen von $\lambda_{\text{UV}} = 237$ nm und $\lambda_{\text{VIS}} = 478$ nm aufgenommen wurde, wobei der elektrische Feldvektor jeweils parallel zur Einfallsebene der Laserstrahlen polarisiert war.

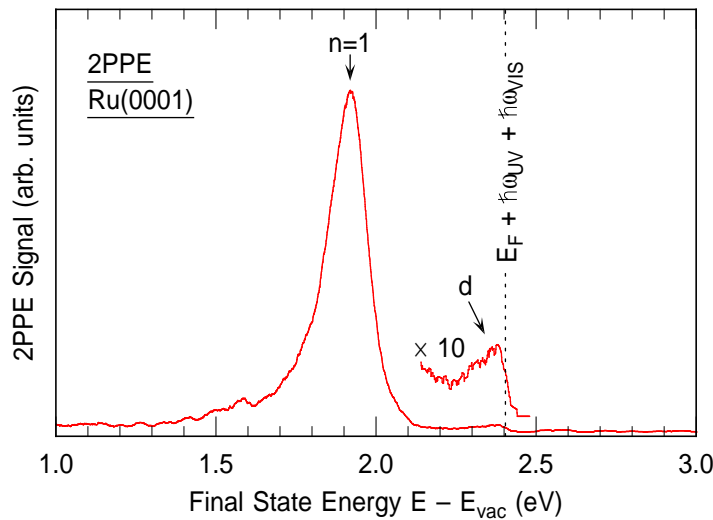


Abb. 4.2: 2PPE-Spektrum der sauberen Ru(0001)-Oberfläche im zeitlichen Überlapp von Anrege- und Abfrageimpuls in normaler Emission. Die Lage des ersten Bildpotentialzustands $n = 1$ und des d-Band-Peaks sind gekennzeichnet. Die Projektion der Fermikante, in deren Bereich das Spektrum um den Faktor 10 vergrößert wurde, ist durch eine gepunktete Linie markiert.

Deutlich zu erkennen ist der Peak des 2PPE-Signals des ersten Bildpotentialzustands $n = 1$, der bei einer Endzustandsenergie von $E - E_{\text{vac}} = 1.92$ eV erscheint. Die entsprechende Energie des Zustands von $E_1 = -0.68 \pm 0.03$ eV relativ zum Vakuumniveau stimmt im Rahmen des Fehlers sehr gut mit den Literaturwerten [95, 128] überein. Auf der rechten Seite davon erstreckt sich das schwache Signal von Elektronen, die in einem nichtresonanten Zweiphotonen-Prozess aus den Ru 4d-Bändern emittiert wer-

den. Deren Zustandsdichte weist an der Fermikante eine asymmetrische Peakstruktur auf. Dieser zeigt sich sowohl in PES-Messungen an dem vorliegenden Kristall (siehe Anhang A) als auch bereits in früheren PES-Messungen [155, 157, 231]. Er kann dem obersten besetzten d-Band oder dessen niederenergetischen Ausläufer zugeordnet werden. Er ist begrenzt durch den abrupten Signalabfall bei $E - E_{\text{vac}} = 2.40$ eV aufgrund der bei einer Proben temperatur von $T_s \lesssim 1.2$ K sehr steilen Fermikante der Elektronen im Festkörper. Anhand von Gleichung 2.34 kann daraus die Austrittsarbeit der sauberen Ru(0001)-Oberfläche von $\Phi_{\text{Ru(0001)}} = 5.43 \pm 0.05$ eV ermittelt werden, was mit früheren Ergebnissen [95, 157, 159, 231] hervorragend übereinstimmt. PES-Messungen am selben Substrat können diesen Wert im Rahmen des Fehlers bestätigen (siehe Anhang A).

Durch die Wahl der Photonenenergie besteht die Möglichkeit einer Überlagerung der Fermikante mit dem Signal des zweiten Bildpotentialzustands $n = 2$. Dies wird allerdings ausgeschlossen, da das zeitaufgelöste 2PPE-Signal keine signifikante Lebensdauer im Vergleich zum ($n = 1$)-Zustand aufweist, welche aber nach experimentellen Daten [128] mit $\tau_2 = 57$ fs deutlich gegenüber $\tau_1 = 11$ fs erkennbar sein sollte. Betrachtet man die Differenz aus der verwendeten Photonenenergie der Pumpimpulse und der Austrittsarbeit, so wird klar, dass der ($n = 2$)-Zustand, der nach Referenz [128] bei $E_2 = -0.187$ eV unterhalb des Vakuumniveaus liegt, gerade noch nicht resonant bevölkert werden kann, weshalb sein Signal sehr gering ausfällt.

Durch die Referenz zum sauberen Ru(0001)-Substrat ist nun die Austrittsarbeit von $\Phi_{\text{det}} = 4.35 \pm 0.05$ eV des Eintrittsgitters des Flugzeitspektrometers bekannt, was für eine graphitierte Oberfläche im Vergleich zu $\Phi_{\text{HOPG}} = 4.4$ eV für HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) [232] ein sinnvolles Ergebnis darstellt. Über die Austrittsunterschiede $\Delta\Phi$, können nun für jede Messung relativ dazu die Austrittsarbeiten der sauberen und heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche bestimmt werden. Da längeres Dosieren von Helium über den Hintergrunddruck aufgrund der begrenzten Reinheit des Heliums zu einer Verschmutzung der Probe führen kann, was die Austrittsarbeit ändert, wurden diese direkt aus den Messungen von frisch präparierten Heliumschichten gewonnen. Die Ergebnisse, die über mehrere Messungen gemittelt wurden, sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tab. 4.1: Austrittsarbeiten Φ der sauberen Ru(0001)- und Cu(111)-Substrate sowie der heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche

	Ru(0001)	Cu(111)	1 ML He/Cu(111)
Φ (eV)	5.43 ± 0.04	4.74 ± 0.05	4.69 ± 0.05

Es zeigt sich, dass die Austrittsarbeit der sauberen Cu(111)-Oberfläche im Vergleich zum Referenzwert von $\Phi_{\text{Cu(111)}} = 4.87$ [135, 136] etwas geringer ausfällt. Sie konnte aber in PES-Messungen (siehe Anhang A) bestätigt werden. Die Absenkung

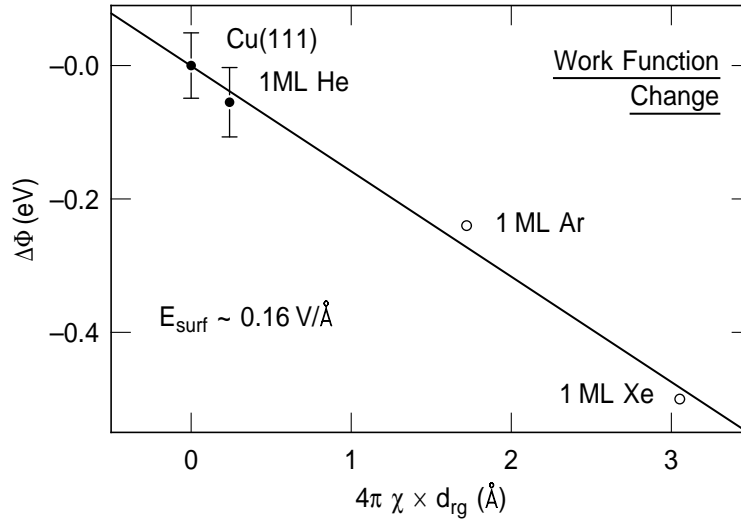


Abb. 4.3: Auftragung der experimentellen Ergebnisse der Austrittsarbeitsänderungen $\Delta\Phi$ über dem Produkt der elektrischen Suszeptibilität χ und der Schichtdicke d_{rg} . Die Werte für Ar/Cu(111) und Xe/Cu(111) wurden Referenz [99] und [75] entnommen.

der Austrittsarbeit durch He-Adsorption beträgt lediglich -54 meV. Dies ist bereits in einem einfachen Bild nach Überlegungen von Berthold [144] durch die geringe Polarisierbarkeit von Helium verständlich. Die Polarisierung $P(z)$ der Adsorbatschicht erzeugt einen Oberflächendipol, dessen elektrisches Feld E_{surf} die Austrittsarbeit senkt:

$$\Delta\Phi = 4\pi e \int P(z) dz \quad (4.1)$$

$$= 4\pi e \chi E_{\text{surf}} \times d_{rg} \quad (4.2)$$

Zur Veranschaulichung sind die Austrittsarbeitsänderungen $\Delta\Phi$ durch eine Monolage He/Cu(111) und zum Vergleich durch eine Monolage Ar/Cu(111) [99] und Xe/Cu(111) [75] in Abbildung 4.3 über dem Produkt der elektrischen Suszeptibilität χ und der Schichtdicke d_{rg} aufgetragen. Die elektrische Suszeptibilität $\chi = n\alpha$ wurde aus den Werten der atomaren Polarisierbarkeit α der Edelgase aus Tabelle 2.1 und der atomaren Dichte n der Schicht gewonnen. Es ist ersichtlich, dass die experimentellen Werte sehr gut dem Trend folgen, der einem elektrischen Feld von $E_{\text{surf}} = 0.16$ V/Å entspricht. Dieser Wert konnte bereits für die Edelgasschichten auf Cu(100) gewonnen werden [24, 144].

4.2 Spektroskopie

Im Folgenden wird die Spektroskopie der elektronischen Zustände an der sauberen und heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche vorgestellt. Die 2PPE-Spektren wurde stets in normaler Emission gemessen. Anhand Abbildung 3.8 (b) aus den experimentellen Grundlagen ist ersichtlich, dass im relevanten Energiebereich bis etwa $E - E_{\text{vac}} = 2.5$ eV für die typischerweise verwendete Abzugsspannung von $U_{\text{bias}} = 3.50$ V der vom Spektrometer maximal akzeptierte Parallelimpuls $k_{\parallel} < 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ ist. Die Untersuchungen stellen somit eine Mittelung über einen relativ schmalen Bereich um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbandstruktur dar. Die Polarisation des elektrischen Feldvektors beider Laserstrahlen wurde durchgehend parallel zur Einfallsebene dieser an der Probe gewählt (vgl. Abbildung 2.5 (a)), was für die Emission aus den Bildpotentialzuständen und dem Shockley-Oberflächenzustand notwendig ist, da sie absolut symmetrisch in Bezug auf die Oberflächennormale sind [233]. Die 2PPE-Spektren wurden sowohl an der sauberen Cu(111)-Oberfläche als auch mit Heliumbedeckung im voll eingekühlten Zustand bei $T_s \lesssim 1.2$ K durchgeführt. Da die energetische Lage der elektronischen Zustände an der Oberfläche mit der Substrattemperatur variiert [16], wird durch dieses Vorgehen die Vergleichbarkeit der beiden Fälle gewährleistet. Aus selbigen Grund wurde die starke Reduzierung der mittleren Laserleistung, wie sie bei Heliumbedeckung notwendig ist, auch auf die saubere Cu(111)-Oberfläche angewendet, obwohl sie dort keinen Einfluss hat. Des Weiteren wurden die 2PPE Spektren ohne und mit Heliumbedeckung in direkter Folge aufgenommen, um die Sauberkeit der Oberfläche sicherzustellen.

In Abbildung 4.4 (a) sind zwei repräsentative 2PPE-Spektren von Cu(111) und einer Monolage He/Cu(111) über der Endzustandsenergie $E - E_{\text{vac}}$ aufgetragen. Zusätzlich zeigt die untere Abszisse die energetische Position der Bildpotentialzustände relativ zum Vakuumniveau an. In diesem Fall kommt der Position des Shockley-Zustands SS , der relativ zum Fermi-niveau gebunden ist, natürlich keine physikalische Bedeutung zu. Der Anrege- und der Abfrageimpuls befinden sich mit einer zeitlichen Verzögerung von $\Delta t \approx 0$ fs in den gezeigten Spektren jeweils im zeitlichen Überlapp. Die verwendeten Photonenenergien betrugen in beiden Fällen $\hbar\omega_{\text{UV}} = 4.54$ eV und $\hbar\omega_{\text{VIS}} = 2.28$ eV entsprechend den Wellenlängen von $\lambda_{\text{UV}} = 273$ nm und $\lambda_{\text{VIS}} = 543$ nm. Die mittleren Laserleistungen wurden zu $\bar{P}_{\text{UV}} = 61 \text{ }\mu\text{W}$ und $\bar{P}_{\text{VIS}} = 58 \text{ }\mu\text{W}$ für Cu(111) und $\bar{P}_{\text{UV}} = 56 \text{ }\mu\text{W}$ und $\bar{P}_{\text{VIS}} = 53 \text{ }\mu\text{W}$ für He/Cu(111) gewählt. Besonders bei den Signalen der Bildpotentialzustände ist eine leichte Asymmetrie der Peakform erkennbar, welche sich dadurch äußert, dass die niederenergetische Flanke ein wenig flacher abfällt als die hochenergetische. Dies ist durch den endlichen Akzeptanzwinkel des Spektrometers bedingt, durch den die kinetische Energie der Elektronen mit $k_{\parallel} > 0 \text{ \AA}^{-1}$ geringfügig zu niedrig bestimmt wird (vgl. Abschnitt 3.1.3).

Im 2PPE-Spektrum von sauberen Cu(111) ist deutlich der Peak des ersten Bildpotentialzustands $n = 1$ bei einer Endzustandsenergie von 1.55 eV als separierter

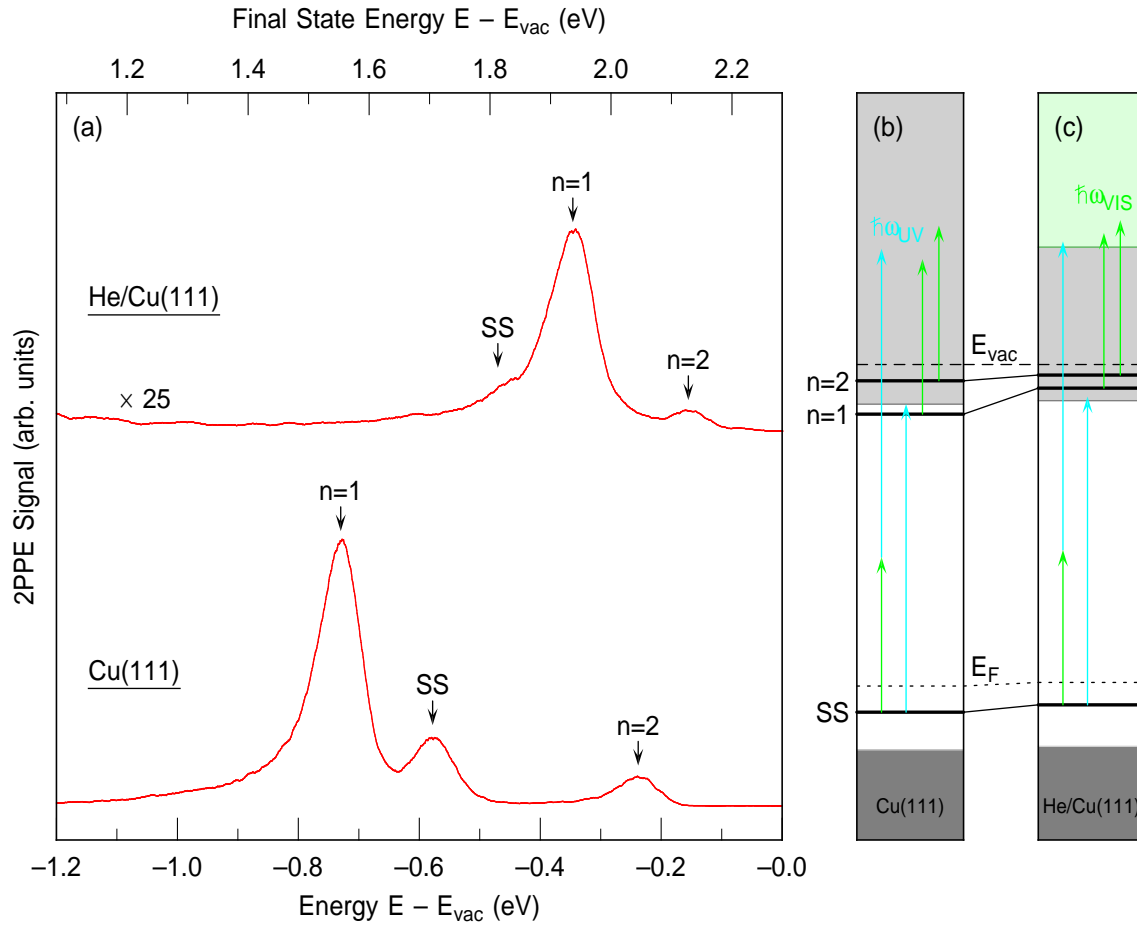


Abb. 4.4: (a) 2PPE-Spektren der sauberen und heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche in normaler Emission. Die obere Abszisse gibt die Endzustandsenergie $E - E_{\text{vac}}$ an, wie sie gemessen wird. Die untere Abszisse zeigt die Energie der Bildpotentialzustände relativ zum Vakuumniveau. Die 2PPE-Signale der ersten beiden Bildpotentialzustände $n = 1$ und $n = 2$ sowie das des Shockley-Oberflächenzustands SS sind jeweils gekennzeichnet. Das Spektrum der heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche ist um den Faktor 25 vergrößert dargestellt. Die Anregungsschemata der (b) sauberen und (c) heliumbedeckten Probe zeigen die Änderung der energetischen Lage der Zustände in der projizierten Bandstruktur am $\bar{\Gamma}$ -Punkt relativ zum Vakuumniveau E_{vac} . Der hellgrün schattierte Bereich in (c) entspricht der Lage des Leitungsbandes der Heliumschicht.

Zustand zu sehen. Das Signal des zweiten Bildpotentialzustands $n = 2$ befindet sich bei $E - E_{\text{vac}} = 2.05$ eV. Das Signal höherer Bildpotentialzustände ist in den 2PPE-Spektren nicht auszumachen. Das liegt zum einen daran, dass deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Oberfläche und damit die Anregungswahrscheinlichkeit mit n^3 abfällt. Zum anderen werden sie mit steigender Quantenzahl n immer stärker nichtresonant angeregt, sodass insgesamt ein nur sehr schwaches Signal zu erwarten ist. Die genaue energetische Position der Peaks wurde durch Anpassung einer Su-

perposition dreier Gaußkurven an das 2PPE-Spektrum gewonnen. Die gestrichelte Linie stellt das um die Photonenenergie $\hbar\omega_{\text{VIS}}$ ins Spektrum projizierte Vakuumniveau E_{vac} dar. In Relation zu diesem lassen sich die Energien der Bildpotentialzustände direkt aus der Abbildung entnehmen. Sie ergeben sich zu $E_1 = -0.73 \pm 0.03$ und $E_2 = -0.24 \pm 0.03$ eV. Der Shockley-Oberflächenzustand lässt sich über Gleichung 2.33 auf eine Position von $E_{SS} = -0.39 \pm 0.06$ eV unterhalb des Fermi-niveaus festlegen.

In Abbildung 4.4 (b) wurden die so bestimmte energetische Position der Oberflächenzustände in die am $\bar{\Gamma}$ -Punkt auf die Oberfläche projizierte Volumenbandstruktur von Cu(111) eingetragen. Man erkennt, dass die Anregung von Elektronen in die Bildpotentialzustände, die nach Referenz [116] durch die Wahl der Energie der UV-Photonen vorwiegend aus den Shockley-Zustand geschieht, leicht nichtresonant ist.

Das 2PPE-Spektrum in Abbildung 4.4 (a) mit Heliumbedeckung, das bei einem Helium-Hintergrunddruck von $p_{\text{He}} = 5.0 \times 10^{-8}$ mbar aufgenommen wurde, zeichnet sich aufgrund der Entkopplung gegenüber der sauberen Cu(111)-Oberfläche durch ein wesentlich geringeres Signal aus, welches in diesem Fall um den Faktor 25 reduziert ist. Dennoch lassen sich die ersten beiden Bildpotentialzustände $n = 1$ und $n = 2$ und der Shockley-Oberflächenzustand SS sehr gut auflösen. Besonders beim ($n = 1$)-Zustand fällt eine starke Veränderung der Endzustandsenergie im Spektrum auf, welche nun 1.94 eV beträgt. Ebenso, wenn auch in geringerem Maß, verschieben die Zustände $n = 2$ und SS zu höheren Endzustandsenergien von 2.13 eV bzw. 1.81 eV, wodurch letzterer nun als Schulter auf der niederenergetischen Flanke des ($n = 1$)-Zustands zu liegen kommt. Sein Signal wird im Vergleich zu den Bildpotentialzuständen durch die Adsorption von Helium noch stärker reduziert. Die Energien der Bildpotentialzustände lassen sich zu $E_1 = -0.35 \pm 0.03$ eV und $E_2 = -0.16 \pm 0.03$ eV bestimmen. Dadurch, dass der (SS)-Zustand relativ zum Fermi-niveau gebunden ist, ist die Änderung seiner Peakposition im 2PPE-Spektrum zu einem gewissen Teil auch durch die Verringerung der Austrittsarbeit um -54 meV bedingt. Dadurch hebt sich seine energetische Lage nach Heliumadsorption effektiv auf $E_{SS} = -0.33 \pm 0.06$ eV relativ zum Fermi-niveau an. Die Veränderungen der energetischen Lage der Oberflächenzustände gegenüber der sauberen Cu(111)-Oberfläche werden durch die Auftragung in der projizierten Bandstruktur aus Abbildung 4.4 (c) deutlich.

Zusammenfassend sind die Ergebnisse der Energien der ersten beiden Bildpotentialzustände $n = 1$ und $n = 2$ sowie des Shockley-Oberflächenzustands für die saubere und die heliumbedeckte Cu(111)-Oberfläche in Tabelle 4.2 aufgeführt. Die Fehler der Ergebnisse wurden über das Gaußsche Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den Fehlern der Ablesegenauigkeiten, der Photonenenergien und (für den Shockley-Zustand) der Austrittsarbeiten gewonnen. Die Photonenenergien lassen sich dabei prinzipiell bis auf einige Millielektronenvolt genau bestimmen. Um einen geringen *Chirp* der Wellenlänge besonders der UV-Impulse Rechnung zu tragen, wurde der gesamte Fehler der Photonenenergien auf einen Größtfehler von 30 meV abgeschätzt.

Tab. 4.2: Energien $E_n - E_{\text{vac}}$ der ersten beiden Bildpotentialzustände $n = 1$ und $n = 2$ relativ zum Vakuumniveau sowie $E_{SS} - E_F$ des Shockley-Oberflächenzustands relativ zum Fermi-niveau an der sauberen und der heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche.

	Cu(111)	1 ML He/Cu(111)
$E_1 - E_{\text{vac}}$ (eV)	-0.73 ± 0.03	-0.35 ± 0.03
$E_2 - E_{\text{vac}}$ (eV)	-0.24 ± 0.03	-0.16 ± 0.03
$E_{SS} - E_F$ (eV)	-0.39 ± 0.06	-0.33 ± 0.06

4.3 Lebensdauern

Nachdem nun die Peaks in den 2PPE-Spektren den elektronischen Zuständen zugeordnet sind und ihrer Energien bestimmt wurden, werden im Folgenden die Ergebnisse der Untersuchungen vorgestellt, deren Gegenstand die Zerfallsdynamik der Population der Bildpotentialzustände darstellt. Da die 2PPE-Messreihen in einem zweidimensionalen Datensatz der Elektronenzählrate $N(E_{\text{kin}}, \Delta t)$ vorliegen, wurden zur Gewinnung der zeitabhängigen Spektren die Datenpunkte der 2PPE-Spektren jeweils in einem schmalen Bereich von $\Delta E = \pm 25$ meV um die Peakpositionen der einzelnen Zustände integriert. Die Schrittweite der zeitlichen Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls der einzelnen 2PPE-Spektren wurde jeweils an die Dynamik des Signalverlaufs in Vielfachen der Schrittweite $\Delta t = 0.67$ fs des Schrittmotors angepasst. Für die Vergleichbarkeit wurden auch hier die der Auswertung zugrundeliegenden Spektren sowohl der sauberen als auch der heliumbedeckte Cu(111)-Oberfläche in voll eingekühlten Zustand bei $T_s \lesssim 1.2$ K vermessen.

Abbildung 4.5 (a) und (b) zeigen die zeitabhängigen 2PPE-Spektren des ersten und zweiten Bildpotentialzustands $n = 1$ und $n = 2$ der sauberen und heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche. Sie wurden unter Verwendung der Photonenenergien von $\hbar\omega_{\text{UV}} = 4.57$ eV und $\hbar\omega_{\text{VIS}} = 2.28$ eV (Cu(111)) und $\hbar\omega_{\text{UV}} = 4.54$ eV und $\hbar\omega_{\text{VIS}} = 2.28$ eV (He/Cu(111)) aufgenommen. Die gewählten mittleren Laserleistungen lagen im selben Bereich wie im vorigen Abschnitt 4.2. Die Schrittweiten der zeitlichen Verzögerung der Spektren betragen für Cu(111) $\Delta t = 33$ fs und wurden für He/Cu(111) zu $\Delta t = 33$ fs im Bereich von -133 fs bis 333 fs und zu $\Delta t = 66$ fs darüber hinaus gewählt.

Auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche zeigt sich, dass sowohl der Bildpotentialzustand $n = 1$ als auch $n = 2$ eine klar messbare Lebensdauer aufweisen. Das ist dadurch ersichtlich, dass die 2PPE-Signale gegenüber der Kreuzkorrelation beider Laserimpulse zu positiven zeitlichen Verzögerungen einen deutlich langsameren Abfall aufweisen und dessen Maximum zu größere Werten von $\Delta t > 0$ fs verschiebt. Die Kreuzkorrelation des Anrege- und Abfrageimpulses, die als gestrichelte Kurve eingezeichnet ist, konnte aus dem zeitlichen Verlauf des 2PPE-Signals des (SS)-Zustands gewonnen werden, da dieser in einem nichtresonanten Zweiphotonen-Prozess (siehe

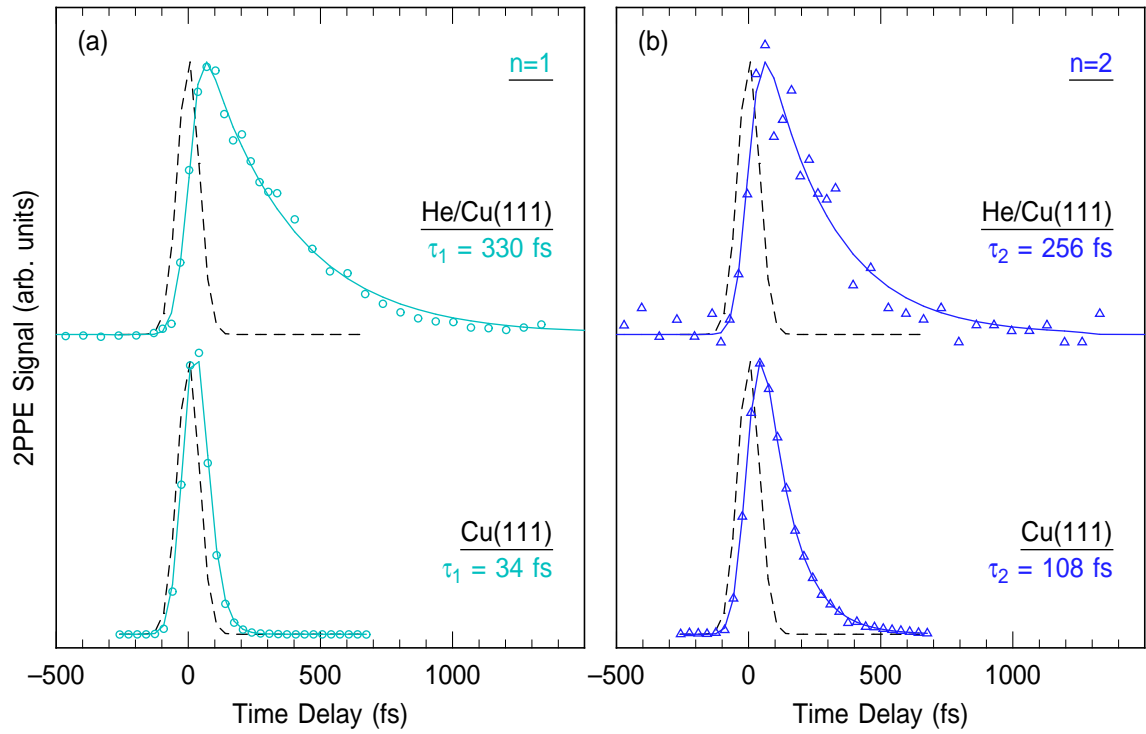


Abb. 4.5: Zeitabhängige 2PPE-Spektren der ersten beiden Bildpotentialzustände (a) $n = 1$ und (b) $n = 2$ sauberen und der heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche in normaler Emission. Zur Auswertung der Lebensdauern wurde die zeitabhängige Population der Bildpotentialzustände mittels Ratengleichungsmodell beschrieben und an die Daten angepasst (durchgezogenen Linien). Zum Vergleich ist das zeitabhängige 2PPE-Signal des Shockley-Oberflächenzustands der sauberen Cu(111)-Probe, das der Kreuzkorrelation der beiden Laserimpulse entspricht, als gestrichelt Linie dargestellt.

Abbildung 4.4 (b)) mit einem UV- und einem VIS-Photon ausgelesen wird. Die zeitliche Länge (FWHM) der Kreuzkorrelation ließ sich daraus zu $\tau_{CC} = 97$ fs bestimmen. Da die genaue Wahl der Längen der einzelnen Impulse bei der Anwendung des Ratengleichungsmodells in gewissem Rahmen beliebig ist, ergibt sich für einen typische Länge der VIS-Laserimpulse von $\tau_{VIS} = 50$ fs für die UV-Laserimpulse eine Länge von $\tau_{UV} = 83$ fs. Zur Ermittlung der Lebensdauer wurde an die Daten durch eine Fitroutine nach dem Ratengleichungsmodell eine Kurve angepasst, die durch eine durchgezogene Linie dargestellt ist. Unter Verwendung der Länge der Kreuzkorrelation lassen sich daraus die Lebensdauern der ersten beiden Bildpotentialzustände von $\tau_1 = 34 \pm 5$ fs und $\tau_2 = 108 \pm 15$ fs extrahieren.

Die zeitaufgelösten 2PPE-Spektren der heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche, die in den oberen Teilen von Abbildung 4.5 (a) und (b) dargestellt sind, wurden bei einem Helium-Hintergrunddruck von $p_{He} = 5.0 \times 10^{-8}$ mbar aufgenommen. Sowohl das Signal des ($n = 1$)- als auch das des ($n = 2$)-Zustands weisen gegenüber dem der sauberen

Tab. 4.3: Lebensdauern τ_n der ersten beiden Bildpotentialzustände $n = 1$ und $n = 2$ an der Oberfläche von sauberen und der heliumbedeckten Cu(111)

	Cu(111)	1 ML He/Cu(111)
τ_1 (fs)	34 ± 5	330 ± 60
τ_2 (fs)	108 ± 15	256 ± 60

Kupferoberfläche einen sichtlich langsameren Signalabfall mit steigender Verzögerung Δt auf. Die Kreuzkorrelation dieser Messung ist $\tau_{CC} = 95$ fs nur unmerklich geringer als auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche. Damit findet man aus der Anpassung mittels Ratengleichungsmodell an die Daten Lebensdauern von $\tau_1 = 330 \pm 35$ fs und $\tau_2 = 256 \pm 60$ fs für den ersten und zweiten Bildpotentialzustand. Durch Adsorption von nur einer Monolage He/Cu(111) lässt sich also die Lebensdauer des ersten Bildpotentialzustands um fast eine Größenordnung steigern. Den selben Trend der Lebensdauer weist auch der zweite Bildpotentialzustand auf, wenn auch mit einer geringeren Steigerung um das Zweieinhalbfache.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der zeitaufgelösten 2PPE-Messungen an der sauberen und heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche ist in Tabelle 4.3 gegeben.

Die Fehlerangaben der Lebensdauern wurden aus den Anpassungen der Daten gewonnen, bei denen die freien Parameter, die aus der ersten Anpassung ermittelt wurden, festgesetzt wurden. Die Lebensdauern wurden dann um die Fehlerangaben erhöht bzw. erniedrigt, sodass die Anpassung die Daten noch in vernünftigem Maß beschreibt. Um der Reproduzierbarkeit der Messungen Rechnung zu tragen, wird der Fehler gegenüber dem der Einzelmessung von $\Delta\tau_1 = \pm 35$ fs etwas pessimistischer auf $\Delta\tau_1 = \pm 60$ fs abgeschätzt.

4.4 Variation der Dichte der Heliumschicht

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln angedeutet wurde, wird die Heliumschicht auf der Cu(111)-Oberfläche sehr stark durch die Lasereinstrahlung desorbiert. Ähnliche Effekte konnten bereits bei Argonschichten [234] und Neonschichten [24] auf Cu(100) und Argonschichten auf Ag(111) beobachtet werden, traten aber bei Argonschichten auf Cu(111) hingegen nicht auf. Zur Vermeidung der Desorption musste aus diesem Grund mit sehr geringen mittleren Leistungen im Bereich von etwa $P \approx 50 \mu\text{W}$ je Laserstrahl gearbeitet werden. In diesem Abschnitt werden nun kurz mögliche Ursachen der Desorption erläutert. Der wesentliche Punkt besteht jedoch darin darzulegen, wie durch entsprechende Maßnahmen dennoch eine gesättigte erste Monolage He/Cu(111) präpariert und untersucht werden kann.

Da die Einhaltung der Proben temperatur von $T_s \lesssim 1.2$ K ein wesentlicher Faktor für die Adsorption der Heliumschicht ist, liegt die Vermutung nahe, dass die Absorp-

tion der Laserstrahlung durch die Probe zu einer Aufheizung führt. Allerdings zeigt sich, dass der Temperaturanstieg der Probenoberfläche durch den kontinuierlichen Energieeintrag pro Strahl nur einige hundert Mikrokkelvin ausmacht, wie in Anhang B.1 genauer beschrieben ist. Dies ist für eine effiziente Desorption definitiv zu gering ist. Daneben ist aber wegen der Verwendung von ultrakurzen Laserimpulsen noch der Temperaturanstieg durch das sogenannte *Pulsheizen* zu berücksichtigen, bei dem „heiße“ Elektronen angeregt werden und bei ihrer Thermalisierung die Energie an das Gitter übertragen. Es zeigt sich nach pessimistischer Abschätzung in Anhang B.2, dass die Probe dabei im ungünstigsten Fall auf maximal 24.9 K aufgeheizt werden kann. Dies liegt weit über der Desorptionstemperatur der Heliumschicht und kommt deshalb mit hoher Wahrscheinlichkeit als Ursache für die Desorption in Frage. Allerdings findet dieser rasche Temperaturanstieg auf einer Zeitskala nur weniger Pikosekunden statt. Am Ende dieses Abschnitts wird darauf noch genauer eingegangen werden.

Im Gegensatz dazu zeigte sich in den genannten Experimenten auf dem Cu(100)-Substrat, dass ein plausibler Mechanismus der Desorption in der Anregung von Metallelektronen in die niederenergetischen Ausläufer von negativ ionischen Adsorbatresonanzen besteht [144]. Die daraus folgende Ausdehnung der Elektronenhülle und die damit verbundene starke Abstoßung der Adsorbatatome untereinander führt letztendlich zur Desorption der Schicht. Bei Ar/Cu(100) war dafür hauptsächlich das UV-Laserlicht verantwortlich [234], wohingegen bei Ne/Cu(100) sowohl UV- als auch IR-Laserlicht einen deutlichen Einfluss zeigte [24]. Bei Ar/Ag(111) hatte das UV-Laserlicht im Gegensatz zu VIS-Laserlicht keinen Einfluss. Aufgrund der extrem effizienten Desorption bei He/Cu(111), die sich quasi instantan auf die Heliumschicht auswirkt, wurde diese Unterscheidung nicht genauer untersucht. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese hier neben den thermischen Effekten auch eine Rolle spielt.

Neben der starken Reduzierung der Laserleistung ist für eine stabile Heliumschicht während der 2PPE-Messungen zusätzlich eine kontinuierliche Hintergrunddosierung von gasförmigen Helium notwendig, was bei den PES-Messungen mit Synchrotron-Strahlung auf dem Pt(111)- und Ru(0001)-Substrat für das zum Erreichen der Maximalbedeckung von $\Theta = 2$ ML notwendig war [97]. Auf der Cu(111)-Oberfläche konnte wegen der geringeren Bindungsenergie der Heliumatome an das Metallsubstrat dort keine vollständige zweite Lage präpariert werden. Aus diesem Grund ist es wichtig, die genau Bedeckung zu kennen, bei der die 2PPE-Messungen durchgeführt wurden. Zu diesem Zweck wurde die Abhängigkeit der 2PPE-Spektren von dem verwendeten Helium-Hintergrunddruck p_{He} durchgeführt. Solch eine Messreihe ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Es wurden Helium-Hintergrunddrücke im Bereich von $p_{\text{He}} = 0$ mbar (sauberes Substrat) bis hinzu $p_{\text{He}} = 5.0 \times 10^{-8}$ mbar verwendet. Das Spektrum von sauberen Cu(111) wurde hier mit einer geringeren Messzeit aufgenommen und auf die der Spektren mit Hintergrunddruck normiert, weshalb es ein etwas stärkeres Rauschen zeigt. Da die einzelnen Messungen zu unterschiedlichen Austrittsarbeiten korrespon-

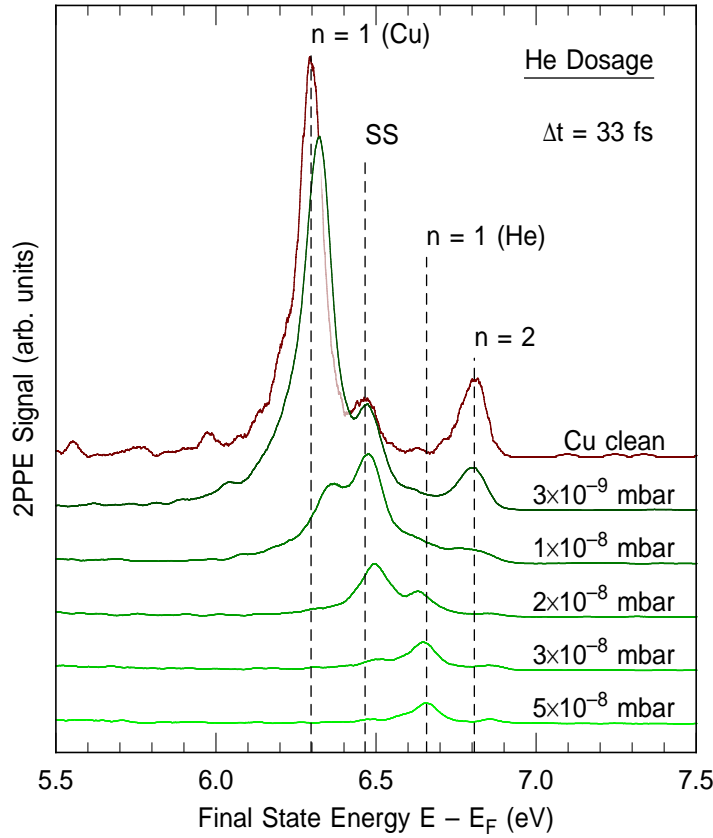


Abb. 4.6: 2PPE-Spektren für verschiedene Helium-Hintergrunddrücke von 0.0 bis 5.0×10^{-8} mbar aufgetragen über der Endzustandsenergie $E - E_F$ relativ zum Ferminiveau. Das dunkelrote Spektrum entspricht dem der sauberen Cu(111)-Oberfläche. Die Peakpositionen der Zustände der sauberen und der heliumbedeckten Oberfläche sind entsprechend durch vertikale Linien gekennzeichnet.

dieren, erweist es sich als sinnvoll, die Spektren relativ zum Ferminiveau aufzutragen. Das Maximum des 2PPE-Signals liegt gerade für die langlebigen Zustände bei leicht positiven Verzögerungen, weshalb die Spektren bei $\Delta t = 33$ fs dargestellt sind um besonders den weniger intensiven ($n = 2$)-Zustands zu betonen.

Man erkennt, dass mit steigendem Hintergrunddruck das Signal, das vom ersten Bildpotentialzustand $n = 1$ der sauberen Probe (Cu) stammt, in der Intensität deutlich abnimmt und ab $p_{\text{He}} = 3 \times 10^{-8}$ mbar vollständig verschwunden ist, wobei der Peak leicht zu höheren Energien verschiebt. Ab $p_{\text{He}} = 2 \times 10^{-8}$ mbar taucht zwischen dem Peak des Shockley-Oberflächenzustands SS und des zweiten Bildpotentialzustands $n = 2$ ein weiterer Peak auf, der dem ($n = 1$)-Zustand der heliumbedeckten Oberfläche (He) zugeordnet werden kann. An der selben Stelle taucht ein kleiner Peak im Spektrum der sauberen Cu(111)-Oberfläche auf, was allerdings nur ein Artefakt durch das geringere Signal zu Rausch-Verhältnis ist. Somit gibt es einen Bereich in

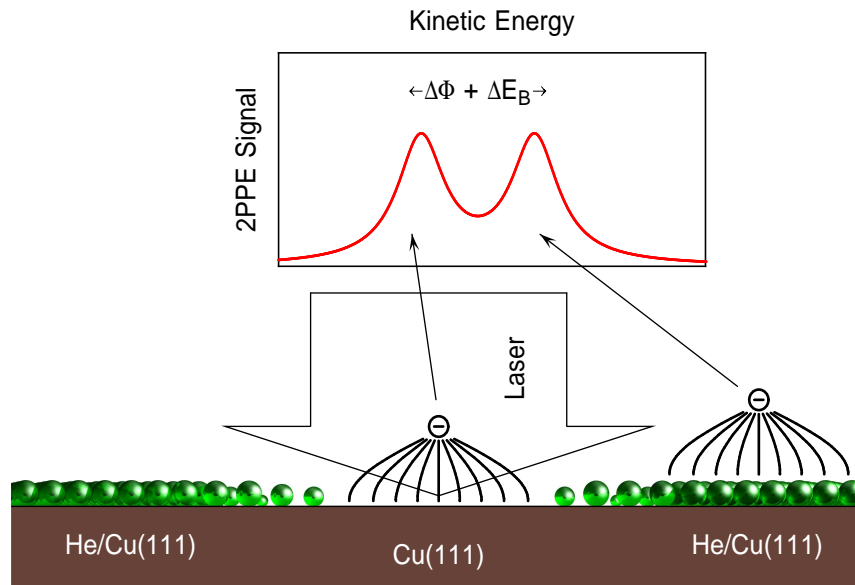


Abb. 4.7: Schema zur Erklärung des Auftretens zweier erster Bildpotentialzustände $n = 1$ im 2PPE-Spektrum bei mäßigem Helium-Hintergrunddruck. Der Bereich variierender Dichte der Heliumschicht ist durch die unterschiedlich großen Heliumatome skizziert.

dem beide Zustände koexistieren. Diese Beobachtung konnte bereits an der argon- und neonbedeckten Cu(100)-Oberfläche gemacht werden [24, 234]. Im Gegensatz zu Helium führt dort aber eine Teilbedeckung $\Theta < 1$ ML zum Auftreten von Edelgasinseln, auf den sich und auf freien Kupferarealen Bildpotentialzustände ausbilden können. Durch die verschwindend geringe Bindung der Heliumatome untereinander ist bei Helium eher die Ausbildung einer kondensierten zweidimensionalen Gasphase an der Oberfläche bis hin zu einer geordneten festen Phase bei hoher Bedeckung $\Theta \rightarrow 1$ ML wahrscheinlich, wie sie auch an der (111)-Oberfläche von Platin auftritt [235].

Die als gaußförmig angenommene Intensitätsverteilung des Laserstrahls führt im Zentrum des Spots jedoch verstärkt zur Desorption, weshalb hier freie Cu(111)-Areale vorliegen. In den Randbereichen, wo die Intensität geringer ist, überwiegt hingegen die Adsorptionsrate aufgrund der Hintergrunddosierung die Desorptionsrate und es kommt zur Ausbildung einer Heliumschicht. Wie es in Abbildung 4.7 schematisch dargestellt ist, können sich in den beiden Bereichen mit verschiedener lokaler Austrittsarbeit Φ Bildpotentialzustände ausbilden, die wegen ihrer unterschiedlichen Bindungsenergie an anderen Stellen im Spektrum auftauchen. Bemerkenswerterweise resultiert aus den stark verdünnten Übergangsbereichen kein merkliches 2PPE-Signal, oder nur ein undefinierter Signaluntergrund. Durch den wesentlich geringeren energetischen Abstand der Peaks des ($n = 2$)-Zustands mit und ohne Heliumbedeckung sind diese nicht getrennt wahrnehmbar. Der Einfluss der Heliumadsorption äußert sich dort in einer kontinuierlichen Verschiebung der Peakpositionen hin zu höheren

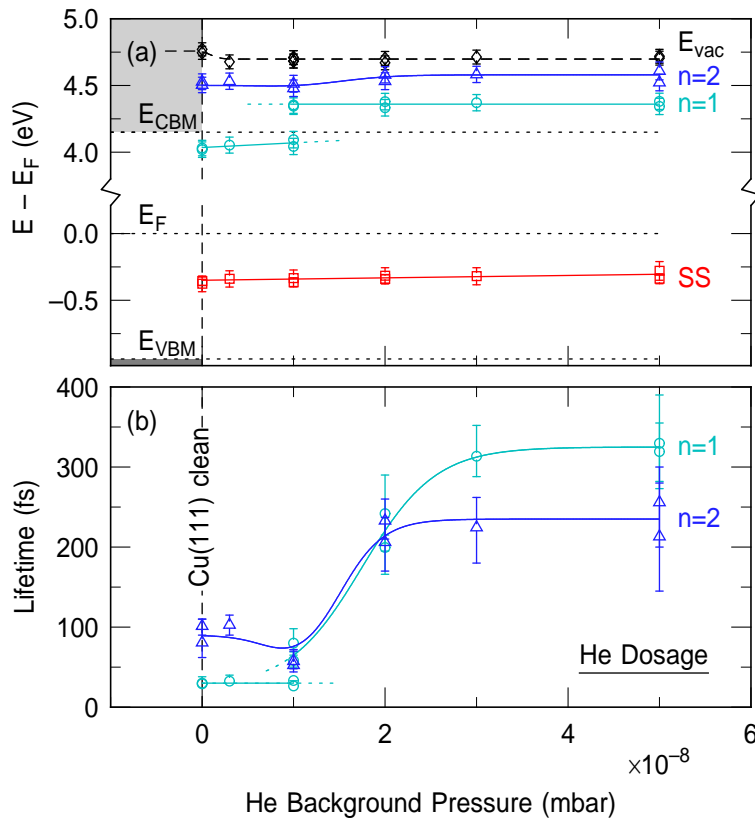


Abb. 4.8: (a) Abhängigkeit der energetischen Lage der Bildpotentialzustände $n = 1$ und $n = 2$ und des Shockley-Oberflächenzustands SS sowie der Austrittsarbeit Φ vom Helium-Hintergrunddruck. Die schattierten grauen Flächen geben relativ dazu die projizierte Volumenbandstruktur von Cu(111) an. (b) Abhängigkeit der Lebensdauer der Bildpotentialzustände vom Helium-Hintergrunddruck. Die geschossenen Linien dienen der Führung des Auges entlang des Verlaufs. Ein Hintergrunddruck von $p_{He} = 0$ mbar entspricht der sauberen Cu(111)-Oberfläche.

Endzustandsenergien. Ebenso unterliegt der Peak des (SS)-Zustands einer Verschiebung zu höheren Endzustandsenergien, was mit einer Unterdrückung seines Signals einhergeht.

Zur Quantifizierung der Bedeckung wurden in Abbildung 4.8 (a) die energetischen Positionen der Zustände und in (b) deren Lebensdauern über dem Helium-Hintergrunddruck p_{He} aufgetragen. Der Verläufe der energetischen Positionen und der Lebensdauern sind jeweils durch durchgezogenen Linien gekennzeichnet, die als Führung des Auges zu verstehen sind. Ab einem Helium-Hintergrunddruck, bei dem die Peaks im 2PPE-Spektrum nicht mehr eindeutig erkennbar sind, wurde die Linie gestrichelt fortgesetzt. Man erkennt, dass der ($n = 1$)-Zustand für kleine Helium-Hintergrunddrücke noch in der projizierten Bandlücke von Cu(111) liegt. Die scheinbare geringe Anhebung seiner energetischen Lage ist dadurch zu begründen, dass dort

zur Generierung der Energiedarstellung des 2PPE-Spektrums die niederenergetische Abschneidekante als Referenz herangezogen wird, die in diesem Falle aber eher mit der lokalen Austrittsarbeit (schwarze Rauten) der bereits bedeckten Bereiche korrespondiert. Oberhalb von $p_{\text{He}} = 2.0 \times 10^{-8}$ mbar sind die Energien der Bildpotentialzustände nahezu konstant, weshalb man von einer geschlossenen Heliumlage ausgehen kann. Der (SS)-Zustands weist über den gesamten Druckbereich einen leicht steigenden Trend zu höheren Energien auf.

Deutlich sensibler reagieren die Lebensdauern der Bildpotentialzustände auf die kontinuierliche Hintergrunddosierung. Erwartungsgemäß bleibt sie beim ($n = 1$)-Zustand auf den sauberen Kupferarealen unverändert, steigt aber für die heliumbedeckten Areale ab $p_{\text{He}} = 1.0 \times 10^{-8}$ kontinuierlich an, um ab etwa $p_{\text{He}} = 3.0 \times 10^{-8}$ in Sättigung zu gehen. Die Lebensdauer des ($n = 2$)-Zustands verhält sich analog, hat aber bei $p_{\text{He}} = 1.0 \times 10^{-8}$ noch ein lokales Minimum. Das Verhalten der Lebensdauern wird verständlich, wenn man die Abhängigkeit der Barrierenhöhe der Heliumschicht als Funktion der Schichtdichte n_{He} in Abbildung 2.8 betrachtet. Im Gleichgewicht zwischen Desorption und Adsorption stellt sich abhängig vom gewählten Hintergrunddruck eine bestimmte Dichte n_{He} der Schicht ein, mit der konkret eine Barrierenhöhe E_{barr} der Volumenbandlücke von Helium verknüpft ist. Diese wiederum bestimmt entscheidend die Entkopplung der Bildpotentialzustände von der Metalloberfläche und die damit verbundene Reduzierung der Wechselwirkung mit Metallelektronen. Im Falle einer Bildpotentialresonanz findet zudem eine Unterdrückung des elastischen Elektronentransfers ins Leitungsband des Metalles statt. Dies macht sich in der Variation der Lebensdauern bemerkbar. Die Sättigung der Lebensdauern kann als gutes Indiz dafür gesehen werden, dass dort eine geschlossene Schicht maximaler Dichte n_{He} erreicht wird. Die Adsorption einer Bilage wird als unwahrscheinlich angesehen, da selbst für eine unvollständige zweite Lage auf dem Cu(111)-Substrat in den PES-Messungen eine Helium-Hintergrunddosierung notwendig war [97]. Es ist also davon auszugehen, dass der bei den 2PPE-Messungen üblicherweise verwendete Helium-Hintergrunddruck von $p_{\text{He}} = 5.0 \times 10^{-8}$ eine Bedeckung von $\Theta = 1$ ML ergibt.

Abschätzung der Desorptionsrate: Der maximal verwendete Helium-Hintergrunddruck betrug $p_{\text{He}} = 5.0 \times 10^{-8}$ mbar. Da der Kapillardosierer direkt auf die Probe gerichtet ist, sollte der lokale Druck an der Oberfläche deutlich höher sein und etwa $p_{\text{He}} = 1.0 \times 10^{-6}$ mbar erreichen. Dies entspräche einer Dosierung von etwa 1 ML/s. Bei einer Sättigungsbedeckung von $\Theta = 1$ ML und einem Haftkoeffizienten von $s_{\text{He}} = 1$ muss im Gleichgewicht die selbe Menge an Helium pro Zeiteinheit desorbieren. Nach der Polanyi-Wigner-Gleichung [236]

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_m^0 \Theta^m e^{\frac{-E_{\text{des}}}{k_B T}} \quad (4.3)$$

ergibt sich die Desorptionsrate $d\Theta/dt$ bei einer bestimmten Substrattemperatur T . E_{des} ist die Bindungsenergie, k_m^0 der preexponentieller Vorfaktor, und m die Ordnung der Desorptionskinetik, der für die Monolage von Helium ≈ 1 ist [151]. Es muss dabei berücksichtigt werden, dass der Temperaturanstieg nur etwa eine Pikosekunde andauert und mit der Repetitionsrate des Lasers wiederholt wird $\overline{d\Theta/dt} = d\Theta/dt \times R_{\text{rep}} \times 1 \text{ ps}$. Mit $k_m^0 \approx 10^{12}$ [151] und einer Bindungsenergie von $E_{\text{des}} = 3.55 \text{ meV}$ [97] würde man eine Desorptionsrate von 1 ML/s bei einer Substrattemperatur von $T_s = 3.3 \text{ K}$ erreichen, was mit der Hintergrunddosierung auszugleichen wäre. Dies ist ein Anhaltspunkt dafür, dass die Aufheizung der Probe durch den Laser deutlich überschätzt wird. Dies ist verständlich, da gerade der relativ ungenau bestimmte Spotdurchmessers des Lasers entscheidend in den berechneten Temperaturanstieg eingeht. Zum anderen wird der ballistische Elektronentransport, der bei Femtosekunden-Laserimpulsen neben der Diffusion entscheidend zur Eindringtiefe der heißen Elektronen ins Metall hinein beiträgt [237], außer Acht gelassen. Eine Erhöhung der Diffusionslänge um den Faktor 7.5 führt zu der notwendig geringen Temperaturanstieg. Deshalb bleibt abschließend zu bemerken, dass hier eine genauere Berechnungen der Aufheizung des Substrats die Desorption des Heliums durch Laserbeschuss aufklären könnten.

4.5 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Abschnitt sollen nun die Ergebnisse der Untersuchung der Dynamik der elektronischen Zustände an der sauberen und heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche zusammengefasst und im Vergleich mit Literaturwerten diskutiert werden. Zu diesem Zweck sind in Tabelle 4.4 die ermittelten Energien E_n und Lebensdauern τ_n der ersten beiden Bildpotentialzustände $n = 1$ und $n = 2$, die energetischen Lage E_{SS} des Shockley-Oberflächenzustands sowie die Austrittsarbeiten Φ eingetragen.

Tab. 4.4: Zusammenfassung der Ergebnisse der sauberen und der heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche: Energien $E_n - E_{\text{vac}}$ und Lebensdauern τ_n der ersten beiden Bildpotentialzustände $n = 1$ und $n = 2$, Energien $E_{SS} - E_F$ des Shockley-Oberflächenzustands und Austrittsarbeiten Φ .

	Cu(111)	1 ML He/Cu(111)
$E_1 - E_{\text{vac}}$ (eV)	-0.73 ± 0.03	-0.35 ± 0.03
$E_2 - E_{\text{vac}}$ (eV)	-0.24 ± 0.03	-0.16 ± 0.03
$E_{SS} - E_F$ (eV)	-0.39 ± 0.06	-0.33 ± 0.06
τ_1 (fs)	34 ± 5	330 ± 60
τ_2 (fs)	108 ± 15	256 ± 60
Φ (eV)	4.74 ± 0.05	4.69 ± 0.05

4.5.1 Die saubere Cu(111)-Oberfläche

Es zeigt sich, dass sich die Bindungsenergien sowohl der Bildpotentialzustände, als auch die des Shockley-Oberflächenzustands der sauberen Cu(111)-Oberfläche im Vergleich zu anderen Experimenten in geringen Maße unterscheiden. Als Referenz dienen hier die experimentellen Ergebnisse von Damm *et al.* [99], da diese bei einer vergleichbar tiefen Proben temperatur von $T_s = 26$ K und unter ähnlich experimentellen Bedingungen gemessen wurden. So ist der erste Bildpotentialzustand $n = 1$ um 0.10 eV schwächer gebunden als in der genannten Referenz, der zweite Bildpotentialzustand $n = 2$ ist lediglich um 0.01 eV schwächer gebunden, was aber im Rahmen des Fehlers liegt. Der Shockley-Oberflächenzustand SS zeigt gegenüber der Referenz eine um 0.04 eV geringere Bindungsenergie. Da in diesen Wert der Fehler der Bestimmung der Austrittsarbeit mit eingeht, liegt diese Abweichung aber ebenfalls innerhalb der Fehlergrenzen von ± 0.06 eV.

Die Bindungsenergie besonders der niedrigen Bildpotentialzustände ist entscheidend vom Quantendefekt a und somit von der relativen Lage zu den Volumenbänder des Metallsubstrats abhängig. Somit sollte die Bindungsenergie des ($n = 1$)-Zustands wegen seines geringen energetischen Abstands zur Leitungsbandunterkante des Kupfers empfindlich auf deren Position reagieren. Dadurch, dass die Austrittsarbeit der Probe mit $\Phi_{\text{Cu}(111)} = 4.74 \pm 0.05$ eV geringer ist als $\Phi_{\text{Cu}(111),\text{ref}} = 4.87$ eV aus Referenz [99, zitiert nach [135]], liegt der ($n = 1$)-Zustand wegen des somit energetisch tiefer liegenden Vakuumniveaus im vorliegenden Fall weiter von der Unterkante des Leitungsbandes entfernt. Damit ist ein größerer Quantendefekt und entsprechend eine geringere Bindungsenergie zu erwarten.

Berücksichtigt man entsprechend die geringerer Austrittsarbeit der Probe gegenüber dem Literaturwert von $\Phi_{\text{Cu}(111)} = 4.94$ eV [143], der in der Berechnung der Bildpotentialzustände im eindimensionalen Modellpotential nach Chulkov *et al.* verwendet wird, so lassen sich die Energien mit $E_{1,\text{theo}} = -0.76$ eV und $E_{2,\text{theo}} = -0.21$ eV im Rahmen der Fehler reproduzieren. Darüber hinaus ergibt sich durch die Veränderung der Oberflächenbarriere auch eine Verringerung der energetischen Lage des Shockley-Oberflächenzustands. Dessen theoretischer Wert von $E_{SS,\text{theo}} = -0.41$ eV liegt ebenfalls sehr nahe am experimentellen Ergebnis.

Weiterhin fällt auf, dass die Lebensdauern der Bildpotentialzustände deutlich länger sind, als die von Damm *et al.* [99]. So ist die Lebensdauer des ersten Bildpotentialzustands mit $\tau_1 = 34 \pm 5$ fs anderthalbmal so lang als dort angegeben ($\tau_{1,\text{ref}} = 20$ fs). Das Auftreten dieser Diskrepanz wird aber ebenfalls durch die geringerer Austrittsarbeit der Probe klar. So reduziert sich, wie die Simulation im eindimensionalen Modellpotential zeigt, der Überlapp der Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi_1(z)|^2$ des ersten Bildpotentialzustands mit dem Metallfestkörper von $p_1 = 27.3\%$ auf $p_1 = 14.6\%$. Dadurch verringert sich die lokale Wechselwirkung der Elektronen im ($n = 1$)-Zustand mit denen in Volumenzuständen, wodurch entsprechend die Lebensdauer ansteigt. Geht man

davon aus, wie in Abschnitt 2.1.4 erörtert wurde, dass für Cu(111) dieser Zerfallskanal des ($n = 1$)-Zustands dominiert, so kann man den Unterschied der Lebensdauer über den Volumenüberlapp abschätzen. Durch entsprechende Skalierung des oben genannten Literaturwerts von $\tau_{1,\text{ref}} = 20$ fs ergibt sich eine Lebensdauer von $\tau_{1,\text{theo}} = 37$ fs, was mit dem experimentellen Ergebnis von 34 ± 5 fs innerhalb des Fehlerbalkens sehr gut übereinstimmt.

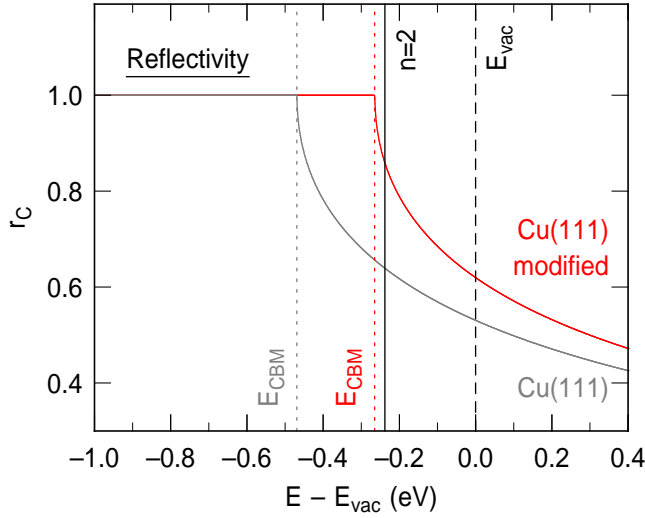


Abb. 4.9: Reflektivität r_C der Cu(111)-Oberfläche für ein einlaufendes Elektron. Die rote Kurve zeigt deren Verlauf für eine um 0.20 eV gegen den normalen Fall (graue Kurve) angehobene Leitungsbandunterkante. Die Lagen der Leitungsbandunterkanten E_{CBM} , des Vakuumniveaus E_{vac} und des zweiten Bildpotentialzustands $n = 2$ sind als vertikale Linien angedeutet.

Die experimentelle Lebensdauer $\tau_2 = 108 \pm 15$ fs des zweiten Bildpotentialzustands erweist sich aber als 4.5-mal länger als der Referenzwert von $\tau_{2,\text{ref}} = 24$ fs [99]. Da dieser Zustand eine Bildpotentialresonanz darstellt, kann seine Lebensdauer nicht einfach aus dem Überlapp seiner Wahrscheinlichkeitsdichte mit dem Metall abgeschätzt werden, wodurch ein einfacher Erklärungsansatz wie beim ($n = 1$)-Zustand nicht möglich ist. Allerdings ist, wie Abbildung 4.9 zeigt, die Reflektivität der Metalloberfläche für die Wellenfunktion der Resonanz $r_C < 1$ und abhängig von deren energetischer Lage relativ zur Leitungsbandunterkante. Sie hat somit einen entscheidenden Einfluss auf den Zerfall durch elastischen Elektronentransfer in das Leitungsband des Metalls, der bei der (111)-Oberfläche von Kupfer und der elektronisch sehr ähnlichen (111)-Oberfläche von Silber einen wesentlichen Zerfallskanal darstellt [19, 99]. Eine mögliche Ursache der längeren Lebensdauer gegenüber dem Literaturwert liegt somit in einer leicht modifizierten Bandstruktur der verwendeten epitaktischen Cu(111)-Schichten auf dem Ru(0001)-Substrat gegenüber der eines Cu(111)-Einkristalls. Der Grad der Modifikation soll deshalb im Folgenden abgeschätzt werden.

Nach dem Phasenakkumulationsmodell aus Abschnitt 2.1.3 kann die endliche Reflektivität der Oberfläche durch eine komplexe Phase $\phi_C = \phi'_C + i\phi''_C$ berücksichtigt werden. Die Zerfallsrate Γ_{ee}^{1e} ergibt sich dann aus der Beziehungen [238]

$$\Gamma_{ee}^{1e} \frac{\partial}{\partial E} (\phi_B + \phi_C) = \phi''_C. \quad (4.4)$$

Mit der WKB-Näherung für den Phasenverschub ϕ_B durch die Oberflächenbarriere aus Gleichung 2.19 und der Bindungsenergie der Bildpotentialzustände aus Gleichung 2.20 erhält man

$$\Gamma_{ee}^{1e} = \frac{1}{4\pi} (-8E_n)^{3/2} (-\ln r_C(E_n)) \quad (4.5)$$

Für den einzigen freien Parameter, der Reflektivität, findet man im Zweibandmodell quasifreier Elektronen (vgl. Abschnitt 2.1.2)

$$r_C = \frac{V_g \left(q - k + \frac{g}{2} \right) + \left(gk + \sqrt{V_g^2 + g^2 k^2} \right) \left(q - k - \frac{g}{2} \right)}{V_g \left(q + k - \frac{g}{2} \right) + \left(gk + \sqrt{V_g^2 + g^2 k^2} \right) \left(q + k + \frac{g}{2} \right)}. \quad (4.6)$$

Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen lässt sich für die experimentelle Energie des $(n = 2)$ -Zustands von $E_2 = -0.24$ eV die experimentelle Lebensdauer von $\tau_2 = 108$ fs reproduzieren, wenn das Leitungsbandminimum des Kupfers leicht angehoben wird. Diese Modifikation der Bandstruktur kann erzielt werden, indem man den Potentialoffset des Zweibandmodells (vgl. Gleichung 2.10) von V_0 um etwa 0.20 eV reduziert. Die Reflektivität der Cu(111)-Oberfläche steigt für den $(n = 2)$ -Zustand dabei von $r_C = 0.64$ auf $r_C = 0.86$ an. Dasselbe Ergebnis der Lebensdauer lässt sich erzielen, wenn man die Gitterkonstante des Kupfers um etwa 10 % reduziert. Dies scheint aber unwahrscheinlich, da eine mögliche Verspannung durch das Wachstum auf dem Ru(0001)-Substrat wegen dessen größerer Gitterkonstante die des Kupfers eher vergrößern sollte. Damit zeichnet es sich ab, dass die Bandstruktur der epitaktischen Cu(111)-Schichten auf dem Ru(0001)-Substrat gegenüber der eines Cu(111)-Einkristalls leicht modifiziert ist.

4.5.2 Entkopplung der Bildpotentialzustände von der Cu(111)-Oberfläche durch einen dünnen Heliumfilm

Die Adsorption von einer nur eine Atomlage dicken Heliumschicht führt zu einer bemerkenswerten Modifikation der elektronischen Struktur der Cu(111)-Oberfläche und deren Zerfalldynamik. So reduziert sich die Bindungsenergie des zweiten Bildpotentialzustands um etwa 33 %, die der ersten Bildpotentialzustands sogar um 52 %. Dieser bemerkenswerte Effekt erklärt sich aufgrund der hohen Barriere, die durch die negative Elektronenaffinität von $EA_{\text{He}} = -1.73$ eV besteht. Sie beträgt $E_{\text{barr},1} = 2.08$ eV für den ersten und $E_{\text{barr},2} = 1.89$ eV für den zweiten Bildpotentialzustand. Dadurch werden die Zustände effizient von der Metalloberfläche entkoppelt. Dies bedeutet, dass der Schwerpunkt ihrer Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi_n(z)|^2$ von der Metalloberfläche weg in die Vakuumregion verschoben wird, da in der Heliumschicht im relevanten Energiebereich keine erlaubten Zustände existieren. Innerhalb der Heliumschicht fällt die Amplitude der Wahrscheinlichkeitsdichte exponentiell zum Festkörper hin ab. Aufgrund der geringen Polarisierbarkeit trägt die Heliumschicht nach Gleichung 2.5 nur

unwesentlich zu den Bindungsenergien der Bildpotentialzustände bei. Da deren Dielektrizitätskonstante ε nahe an Eins liegt, wird das Bildpotential vom Metall zwar nur sehr geringfügig abgeschirmt, aber durch die nun größere Entfernung der Zustände vom Metall werden die Bindungsenergien deutlich reduziert. Aus diesem Grund ist der Einfluss der Heliumschicht auf die Bindungsenergien auch sichtlich stärker als der einer Monolage Ar/Cu(111), welche eine Elektronenaffinität von nur $EA_{\text{Ar}} = -0.25$ eV aufweist. Durch die Monolage Argon werden die Bindungsenergien des ($n = 1$)-Zustands um 34 % und die des ($n = 2$)-Zustands um 29 % reduziert [99].

Da die Verringerung der Bindungsenergie des ($n = 1$)-Zustands die nur unwesentliche Absenkung der Austrittsarbeit von -54 meV deutlich überwiegt, resultiert, wie Abbildung 4.8 (a) zeigt, eine enorme Anhebung seiner energetischen Position relativ zum Ferminiveau. Dabei ändert der ($n = 1$)-Zustand bereits für eine Bedeckung von $\Theta = 1$ ML seinen Charakter und wird zur Bildpotentialresonanz, da er unter dieser Bedingung mit dem Leitungsband des Metalls entartet ist. Der Vergleich zu Ar/Cu(111) zeigt, dass der Wechsel zur Bildpotentialresonanz dort erst bei Adsorption der dritten Lage eintritt [99].

Eine weitere Folge der Entkopplung der Bildpotentialzustände von der Metalloberfläche ist eine beträchtliche Verringerung des Betrags der Dipolmatrixelemente μ_{in} für die Anregung der Elektronen aus Metallzuständen in die Bildpotentialzustände, was an dem wesentlich geringeren 2PPE-Signal bei Heliumbedeckung erkennbar ist. Die Ursache dessen liegt in dem deutlich geringeren räumlichen Überlapp der Wellenfunktionen der beteiligten Zustände. Dies gilt selbst für die vorherrschende Anregung aus dem Shockley-Zustand, da dieser nach Abbildung 2.7 bei $z \approx 2$ Å keine signifikante Wahrscheinlichkeitsdichte mehr besitzt.

Der Einfluss der Heliumschicht auf den Shockley-Oberflächenzustand lässt sich qualitativ durch die Pauli-Repulsion der Elektronen in diesem Zustand durch die geschlossenen Elektronenhülle der Edelgasatome verstehen [100], die die Oberflächenbarriere modifiziert und dadurch zu einer Anhebung der energetischen Lage führt. Wie in winkelaufgelösten Photoemissions-Experimenten an Cu(111) gezeigt werden konnte, sinkt erwartungsgemäß diese Anhebung bei Adsorption einer Monolage von den schweren Edelgasen wie Xe ($\Delta E_{SS} = 143 \pm 2$ meV) über Kr ($\Delta E_{SS} = 76 \pm 2$ meV) bis hin zu Ar ($\Delta E_{SS} = 58 \pm 3$ meV) [100]. Der experimentelle Wert für eine Monolage He/Cu(111), der in dieser Arbeit zu $\Delta E_{SS,\text{He}} = 56 \pm 60$ meV bestimmt werden konnte, ist also vergleichbar mit dem durch die Adsorption von Ar. Allerdings ist dieser Wert mit einem recht großen Fehler behaftet, sodass er in dessen Rahmen dem Trend der schwereren Edelgase folgt.

Die Entkopplung der Bildladungszustände von der Cu(111)-Oberfläche durch die Heliumschicht wird besonders deutlich durch den enormen Anstieg der Lebensdauern des ($n = 1$)-Zustands um das Zehnfache und des ($n = 2$)-Zustands um das zweieinhalbfache. Dies unterscheidet sich deutlich im Vergleich zu einer Monolage Ar/Cu(111), bei der die Lebensdauern jeweils um etwa das Viereinhalbfache ansteigen

[99, 239]. Grundsätzlich lässt sich dieser Befund durch die Verringerung der Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi_n(z)|^2$ der Bildpotentialzustände nahe der Metalloberfläche erklären. Zum einen reduziert sich dadurch der inelastische Zerfall durch Elektron-Loch-Paaranregung. Weil dieser über die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung mit den Metallelektronen vermittelt wird, hängt er entscheidend vom Überlapp der Wahrscheinlichkeitsdichten der Bildpotentialzustände und der Volumenzustände bzw. des Shockley-Zustands ab. Da aber zum anderen die gesamte Serie der Bildpotentialzustände durch den Einfluss der Heliumschicht der Klasse der Bildpotentialresonanzen angehören, wird die Lebensdauer entscheidend durch den elastischen Elektronentransfer in das Leitungsband des Metalls und somit durch die Kopplung an dessen Volumenzustände bestimmt. Diese hängt aber von dem Transmissionsgrad der Edelgasbarriere und der energieabhängigen Reflektivität der Metalloberfläche ab. Dieser wesentliche Unterschied zwischen sauberer und edelgasbedeckter Cu(111)-Oberfläche konnte bereits für Argon-Bedeckung nachgewiesen werden, wobei der exponentielle Anstieg der inelastischen Lebensdauer des $(n = 1)$ -Zustands bei steigender Anzahl adsorbierter Argonschichten deutlich flacher ausfällt, nachdem er das Leitungsbandminimum des Kupfer überquert [99].

Der Verlauf der Lebensdauern bei variierender Dichte der Heliumschicht lässt sich prinzipiell im Rahmen derselben Argumentation verstehen. Offensichtlich steigt die Lebensdauer des $(n = 1)$ -Zustands, der den heliumbedeckten Arealen zugeschrieben werden kann, mit der Heliumdosierung an, da die Höhe E_{barr} der Barriere mit steigender Heliumdosierung zunimmt. Dabei liegt der $(n = 1)$ -Zustand bereits entartet zum Leitungsband des Kupfers, sodass der Abfall der Steigung des Verlaufs bis hin zur Sättigung nicht dem Kreuzen des Leitungsbandminimums zugeschrieben werden kann, sondern wirklich die Sättigung der Heliumschicht repräsentiert. Dass die Lebensdauer des $(n = 2)$ -Zustands bei $p_{\text{He}} = 1 \times 10^{-8}$ mbar zunächst leicht fällt liegt an der Sensitivität der Reflektivität der Metalloberfläche auf die genaue energetische Lage des Zustands. Diese wiederum geht aus den konkurrierenden Effekten der Reduzierung der Austrittsarbeit und der Bindungsenergie hervor, was aber durch die Überlagerung der 2PPE-Signale von der sauberen und heliumbedeckten Oberfläche experimentell nicht aufgelöst werden kann. Für höhere Dichten der Heliumschicht gleicht sich der Verlauf der Lebensdauer τ_2 des zweiten Bildpotentialzustands der von τ_1 des ersten Bildpotentialzustands an. Dass der Sättigungswert von τ_1 oberhalb von τ_2 zu liegen kommt, steht im Einklang mit den Beobachtungen bei Ar/Cu(111) für Bedeckungen von $\Theta \geq 3$ ML [99].

Bei einer hypothetischen Anhebung des Leitungsbandminimums des Kupfers, wie es im vorigen Abschnitt 4.5.1 zur Erklärung der langen Lebensdauer des $(n = 2)$ -Zustands auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche vorgeschlagen wurde, wäre der $(n = 1)$ -Zustand auf der heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche jedoch noch keine Oberflächenresonanz. Dies stünde im Einklang mit dem stärkeren Anstieg der Lebensdauer des ersten Bildpotentialzustands gegenüber der des zweiten, die im Experiment durch die

Tab. 4.5: Übersicht über Ergebnisse der Energien $E_n - E_{\text{vac}}$ und Lebensdauern τ der ersten beiden Bildpotentialzustände $n = 1$ und $n = 2$ dieser und anderer Arbeiten [23–25, 99] an der sauberen und edelgasbedeckten Cu(111)- und Cu(100)-Oberfläche. Die Faktoren ΔE und $\Delta\tau$ geben die Verhältnisse der Energien bzw. der Lebensdauern der sauberen zu den bedeckten Metallsubstraten an. Die Bedeckung mit Edelgasen beträgt jeweils $\Theta = 1$ ML.

System	Zustand	$E_n - E_{\text{vac}}$ (eV)	ΔE	τ (fs)	$\Delta\tau$
Cu(111)	$n = 1$	$-0.73^1, -0.83^2$		$34^1, 20^2$	
	$n = 2$	$-0.24^1, -0.25^2$		$108^1, 24^2$	
He/Cu(111) ¹	$n = 1$	-0.35	0.47	330	9.71
	$n = 2$	-0.16	0.65	256	2.37
Ar/Cu(111) ²	$n = 1$	-0.55	0.66	90	4.50
	$n = 2$	-0.18	0.71	110	4.58
Cu(100)	$n = 1$	$-0.61^3, -0.60^4$		$36^3, 40^4$	
	$n = 2$	$-0.20^3, -0.18^4$		$112^3, 120^4$	
Ne/Cu(100) ³	$n = 1$	-0.44	0.72	301	8.36
	$n = 2$	-0.14	0.70		
Ar/Cu(100) ⁴	$n = 1$	-0.52	0.85	120	3.00
	$n = 2$	-0.16	0.86	320	2.46
Kr/Cu(100) ⁴	$n = 1$	-0.60	0.99	86	2.15
	$n = 2$	-0.19	1.02	230	1.77
Xe/Cu(100) ⁴	$n = 1$	-0.63	1.04	74	1.85
	$n = 2$	-0.19	1.03	200	1.54

¹ diese Arbeit ² [99] ³ [24, 25] ⁴ [23]

Adsorption des Heliumfilms beobachtet wurde. Da in diesem Fall noch kein elastischer Elektronentransfer ins Metall möglich wäre, ist zu erwarten, dass die Reduzierung des inelastischen Zerfalls durch die Entkopplung die Lebensdauer stärker ansteigen ließe.

Um einen generellen Überblick über den Einfluss von Edelgasschichten auf die Bildpotentialzustände an Metalloberflächen zu gewinnen, wird abschließend eine Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse verschiedener Untersuchungen der Elektronendynamik an diesen Systemen unserer Arbeitsgruppe vorgestellt. Dazu sind in Tabelle 4.5 die Energien und Lebensdauern der ersten beiden Bildpotentialzustände $n = 1$ und $n = 2$ an He/Cu(111), Ar/Cu(111) [99], Ne/Cu(100) [24, 25], und Ar, Kr und Xe/Cu(100) [23] eingetragen. Die Bedeckung beträgt dabei jeweils $\Theta = 1$ ML. Zum Vergleich sind auch die in den Referenzen angegebenen Werte der sauberen Substrate aufgelistet. Als Maß für den Einfluss der Edelgasschicht, sind in der Tabelle 4.5 zusätzlich die Verhältnisse $\Delta E = (E_n - E_{\text{vac}})(\Theta = 1)/(E_n - E_{\text{vac}})(\Theta = 0)$ der Energien

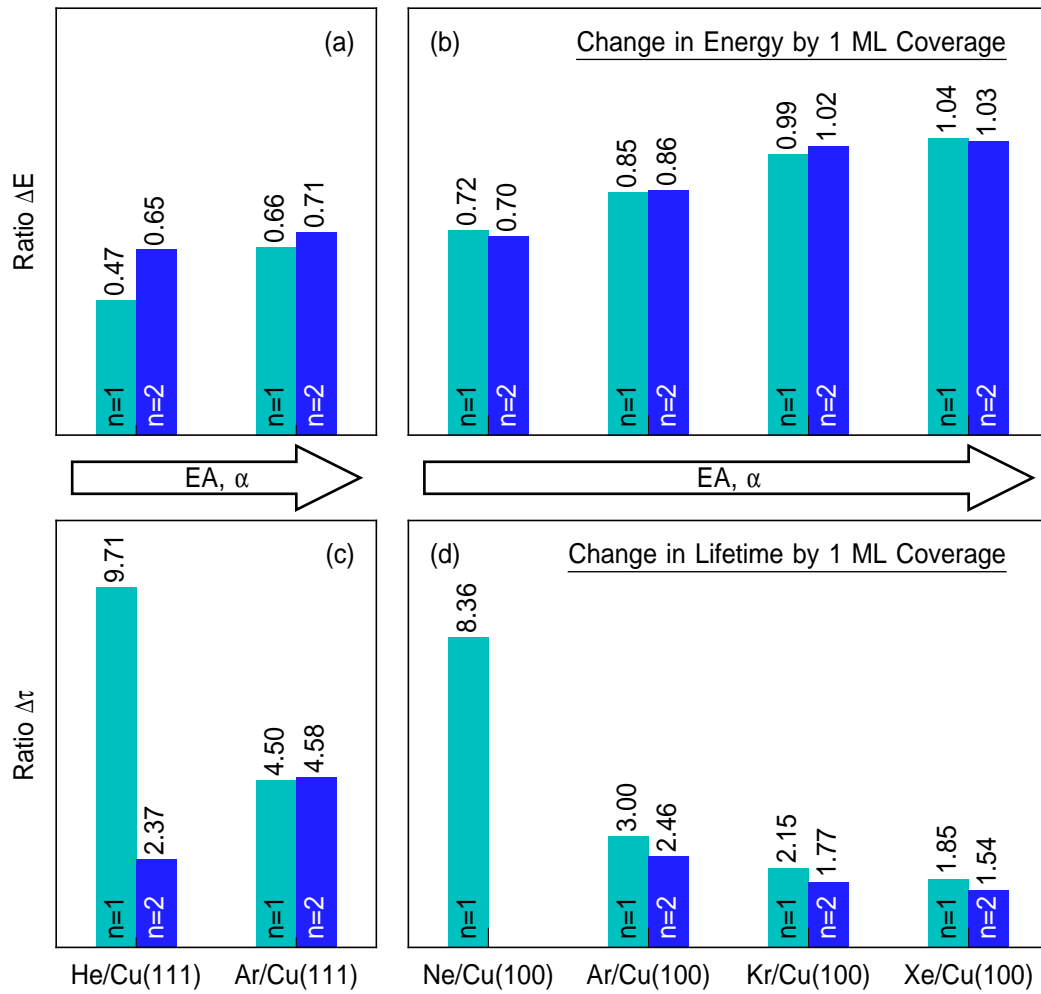


Abb. 4.10: Auftragung der Verhältnisse ΔE der Energien ((a), (b)) und $\Delta\tau$ der Lebensdauern ((c), (d)) der ersten beiden Bildpotentialzustände $n = 1$ und $n = 2$ der mit einer Monolage edelgasbedeckten zu denen der sauberen Cu(111)- und Cu(100)-Substrate. Die dicken Pfeile geben jeweils den Trend der Elektronenaffinität EA und der atomaren Polarisierbarkeit α der Edelgase an.

und $\Delta\tau = \tau(\Theta = 1)/\tau(\Theta = 0)$ der Lebensdauern angegeben.

Die Ergebnisse dieser Zusammenstellung sind als Diagramm in Abbildung 4.10 grafisch darstellt. In (a) und (b) ist ersichtlich, dass die Bindungsenergien der Bildpotentialzustände sowohl für Cu(111) als auch für Cu(100) von den schwereren zu den leichteren Edelgasen immer stärker reduziert werden. Dieser Trend verläuft ganz klar entgegengesetzt zu denen der Elektronenaffinität und der Polarisierbarkeit der Edelgase, die als Pfeile dargestellt sind, und folgt damit der immer größer werdenden Barrierewirkung der Adsorbatschicht. Durch die geringer werdende Polarisierbarkeit nimmt dabei der Bindungsenergiezuwachs durch die Edelgasschicht stetig ab, der bei einer Monolage Kr und Xe insgesamt den Effekt der Entkopplung überkompensieren

kann, sodass die Verhältnisse dort $\Delta E \gtrsim 1$ sind. Bei Cu(100) verläuft die Änderung der Bindungsenergie für beide Bildpotentialzustände nahezu identisch. Auf dem Cu(111)-Substrat fällt sie aber für den ($n = 1$)-Zustand stärker aus. Dies hängt damit zusammen, dass die Änderungen der Energien und damit auch der Quantendefekte a der Bildpotentialzustände auf Cu(100) klein gegenüber die Änderungen der Positionen in der projizierten Volumenbandlücke sind, und damit eher gleichmäßig für die gesamte Serie verlaufen. Für höhere Bedeckungen führt der Quantentopfcharakter der Kr- und Xe-Schichten für die Zustände $n = 2, 3, \dots$ aber zu einem unterschiedlichen Verhalten gegenüber dem Zustand $n = 1$ [23]. Bei Cu(111) hat die relative Änderung der energetischen Position gegenüber dem nahe liegenden Leitungsbandminimum viel stärkeren Einfluss, besonders, wenn der ($n = 1$)-Zustand wie bei He/Cu(111) dabei zur Bildpotentialresonanz wird.

Die Erhöhung der Lebensdauer, die in (c) und (d) gezeigt ist, folgt der Stärke der Entkopplung durch die Edelgasbarriere von den schweren hin zu den leichten Edelgasen. Sie ist bei Ne/Cu(100) besonders stark, wo die Lebensdauer des ($n = 1$)-Zustands um das Achteinhalbfache ansteigt. Für den ($n = 2$)-Zustand liegen leider keine Daten vor, aber es zeigt sich, dass dessen Lebensdauer durch die schwereren Edelgase auf Cu(100) tendenziell geringer angehoben wird. Auf dem Cu(111)-Substrat ist der Zusammenhang hingegen komplexer, da sich der Volumenüberlapp nahe der Leitungsbandunterkante durch die Adsorption stark ändert, was den inelastischen Zerfallskanal begünstigt. Jedoch ist die Entkopplung bei Ar/Cu(111) stärker als bei Ar/Cu(100). Die Erhöhung der Lebensdauer des ($n = 1$)-Zustands durch eine Heliumschicht ist auf Cu(111) nochmals doppelt so groß, was aufgrund der besonders negativen Elektronenaffinität verständlich ist. Die scheinbar geringe Entkopplung des ($n = 2$)-Zustands kommt dadurch zustande, dass er auf dem sauberen Cu(111)-Substrat eine bemerkenswert lange Lebensdauer aufweist. Ginge man von dem Referenzwert von Damm *et al.* von $\tau_{2,\text{Cu}(111)} = 24$ fs [99] aus, so wäre der Anstieg der Lebensdauer vergleichbar mit der des ($n = 1$)-Zustands. Eine mögliche Ursache für den geringen Anstieg der Lebensdauer kann in den konkurrierenden Einflüssen der (bei Energieanhebung) geringer werdenden Reflektivität der Metalloberfläche und der endlichen Transmissivität der Heliumbarriere gesehen werden. Letztere reduziert den elastischen Elektronentransfer ins Metall während erstere diesen erhöht.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass der Grad der Entkopplung der Bildpotentialzustände von der Metalloberfläche von dem schwersten untersuchten Edelgas (Xe) hin zu den leichteren immer höher wird und für das leichteste (He) den ultimativen Wert dieser Adsorbatsysteme annimmt.

4.5.3 Modellierung der Ergebnisse mittels eindimensionaler Modellpotentiale

Als weiterführende Untersuchung soll nun überprüft werden, inwiefern der Einfluss der Heliumschicht auf die Bindungsenergien und Lebensdauern der Bildpotentialzustände durch einfache eindimensionale Modellpotentiale beschrieben werden kann. Das zur Beschreibung der sauberen Metalloberflächen erfolgreich eingesetzte Modellpotential nach Chulkov *et al.* besitzt jedoch keine Möglichkeit, Adsorbatschichten zu modellieren. In Referenz [23] konnte gezeigt werden, dass das Modellpotential nach Berthold, welches auf dem Kontinuumsmodell aus Gleichung 2.28 aufsetzt, durch die Berücksichtigung der atomaren Korrugation der Edelgasschicht (Gleichung 2.29) auch eine quantitativ gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ar-, Kr- und Xe-Schichten auf Cu(100) liefert. Allerdings wurde bereits für Ne/Cu(100) klar, dass bei diesem Modell keine Parametrisierung der leichteren Edelgase, so auch Helium, gefunden werden kann [24].

Aus diesem Grund wird für die Modellierung der Bildpotentialzustände auf der heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche ebenfalls das Kontinuumsmodell – sowohl in seiner einfachen Form, die das Potential in der Heliumschicht als Rechteckbarriere beschreibt (Gleichung 2.27), als auch durch das innerhalb der Schicht abgeschirmte Metallpotential (Gleichung 2.28) – zur Berechnung herangezogen. Dazu wird, wie in Anhang C genauer erklärt ist, die eindimensionale stationäre Schrödingergleichung numerisch gelöst. Das Metall wird im Zweibandmodell quasifreier Elektronen beschrieben. Das Bildpotential in der Vakuumregion folgt sowohl für die saubere als auch für die heliumbedeckte Oberfläche Gleichung 2.26. Der divergente Teil des Bildpotentials für kleine z wird durch Konstantsetzen auf das Minimum des Metallpotentials gelöst. Ebenso wird beim Tunnelmodell das Potential im Vakuum im Abstand b vor der Oberfläche der Edelgasschicht abgeschnitten. Im Kontinuumsmodell wird zwischen dem Potential in der Schicht und im Vakuum im Bereich von $-b/2$ bis $b/2$ um die Edelgasoberfläche linear interpoliert.

In Abbildung 4.11 sind die Ergebnisse dieser Berechnungen grafisch dargestellt. Im Falle der sauberen Cu(111)-Oberfläche in (a) wurden zur Beschreibung des Metalls im Zweibandmodell dieselben Parameter verwendet, die auch bei der Modellierung nach Chulkov *et al.* benutzt wurden (vgl. Tabelle C.1). Damit lassen sich die experimentell ermittelten Energien mit $E_{1,\text{theo}} = -0.736$ eV und $E_{2,\text{theo}} = -0.205$ eV ohne weitere freie Parameter recht gut wiedergeben. Man erkennt, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte des ($n = 2$)-Zustands gemäß seiner Natur als Bildpotentialresonanz einen wesentlichen Anteil innerhalb des Metalls besitzt. Durch die Nähe des ($n = 1$)-Zustands zur Leitungsbandunterkante zeichnet sich dessen Wahrscheinlichkeitsdichte im Vergleich zur Cu(100)-Oberfläche, bei der er inmitten der projizierten Volumenbandlücke liegt [23], durch einen recht langsamen exponentiellen Abfall in das Metall hinein aus. Da für die korrekte Berechnung des Shockley-Oberflächenzustands die

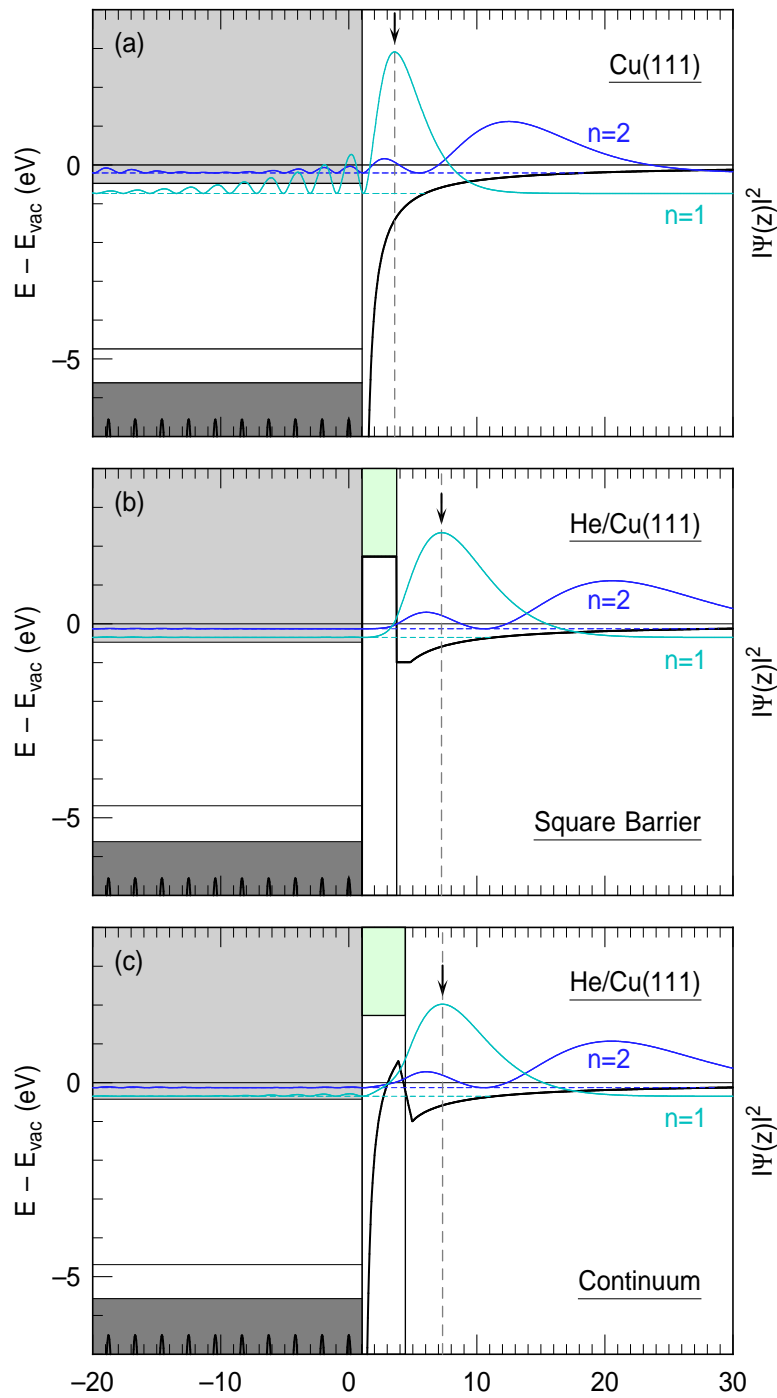


Abb. 4.11: Theoretische Wahrscheinlichkeitsdichten der ersten beiden Bildpotentialzustände $n = 1$ und $n = 2$ in verschiedenen eindimensionalen Modellpotentialen. Das Potential der Heliumschicht wurde in (b) durch eine einfache Rechteckbarriere und in (c) im Kontinuumsmodell berechnet und im Vergleich zur (a) sauberen Cu(111)-Oberfläche dargestellt. Die Maxima des ($n = 1$)-Zustands sind jeweils durch eine gestrichelte Linie markiert.

Form der Potentialbarriere nahe der Oberfläche von entscheidender Bedeutung ist, wird dieser in dem verwendeten Modell nur unzureichend reproduziert, weshalb er im Folgenden nicht weiter diskutiert wird.

Die Berechnungen der ersten beiden Bildpotentialzustände im Tunnelmodell, die in Abbildung 4.11 (b) gezeigt sind, können die Reduzierung ihrer Bindungsenergien durch eine Heliumschicht der Dicke $d = d_{\text{Cu-He}} = 2.70 \text{ \AA}$ sehr gut wiedergeben. Dabei können die Bindungsenergien über die Breite b des Bereichs, in dem das Potential im Vakuum abgeschnitten wird, in gewissen Grenzen variiert werden. Es zeigt sich aber, dass die Wahl der Breite $b = 0.4 \times d$, welche auch für die Modellierung der Edelgasschichten auf Cu(100) [144] herangezogen wurde, hier die beste Übereinstimmung liefert. Die Dielektrizitätskonstante wurde wegen der veränderten Abschirmung an der Oberfläche gegenüber dem Wert des Volumens auf $\varepsilon_{\text{He}} \rightarrow 1 + (\varepsilon_{\text{He}} - 1)/2 = 1.02775$ reduziert [144]. Die Höhe der Barriere reicht bis zum Leitungsbandminimum des Heliums von $E_{\text{CBM}} - E_{\text{vac}} = -EA$. Die sich damit ergebenden Werte der Energien betragen $E_{1,\text{theo}} = -0.354 \text{ eV}$ und $E_{2,\text{theo}} = -0.130 \text{ eV}$ und liegen somit sehr nahe an den Ergebnissen der 2PPE-Messungen. Zwar liegen die beiden Zustände damit resonant zum Leitungsband des Kupfers, durch die hohe Barriere wird aber der Volumenüberlapp der Wahrscheinlichkeitsdichte sehr stark reduziert. Hinzu kommt, dass der Schwerpunkt der Wahrscheinlichkeitsdichte deutlich von der Oberfläche weg verlagert wird, was für den $(n = 1)$ -Zustand durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet ist.

Ebenso zeichnet sich die Beschreibung des Systems im Kontinuumsmodell (Abbildung 4.11 (c)) mit theoretischen Energien der Bildpotentialzustände von $E_{1,\text{theo}} = -0.350 \text{ eV}$ und $E_{2,\text{theo}} = -0.131 \text{ eV}$ durch eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment aus. Die Interpolationsregion wurde dabei ebenfalls zu $b = 0.4 \times d$ gewählt. Zusätzlich ist aber eine leichte Verschiebung der Spiegelebene um $z_{\text{im},2} = 0.25 \times d$ zum Vakuum hin notwendig um die starke Reduzierung der Bindungsenergien zu erreichen. Diese Anpassung wurde bereits bei Rechnungen für Cu(100) [144] angewendet und kompensiert die etwas geringere Barrierewirkung des Potentials im dielektrischen Kontinuumsmodell gegenüber der des Tunnelmodells. Der Einfluss der Heliumschicht auf die Wahrscheinlichkeitsdichte in der Vakuumregion ist weitestgehend mit dem im Tunnelmodell identisch. Durch die geringere Barriere wird aber der Anteil der Wahrscheinlichkeitsdichte im Metall nicht so stark reduziert.

Die Lebensdauern der Bildpotentialresonanzen lassen sich, wie es für Argon-Schichten auf Cu(111) gezeigt werden konnte, aus deren Linienbreite $\hbar\Gamma = \hbar\tau^{-1}$ abschätzen [99], da die totale Linienbreite der Resonanzen durch den resonanten Zerfall ins Metall gegeben ist [139, 240]. Dazu integriert die zur Berechnung herangezogene Routine die Wellenfunktion in der Vakuumregion, woraus sich ein Resonanzspektrum ergibt. Diese sind für die saubere und heliumbedeckte Cu(111)-Oberfläche für beide verwendeten Modelle in Abbildung 4.12 gezeigt. Die theoretischen Lebensdauern im Tunnelmodell von $\tau_{1,\text{theo}} = 700 \text{ fs}$ und $\tau_{2,\text{theo}} = 1828 \text{ fs}$ überschätzen den experimentellen Befund aber bei Weitem. Dieses Resultat folgt aus der zu einfachen Modellierung der Barriere,

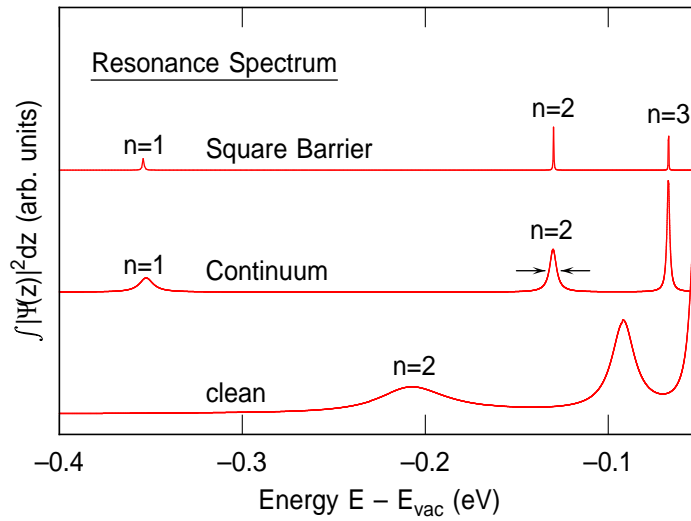


Abb. 4.12: Berechnete Spektren der Bildpotentialresonanzen auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche und im Bild des Tunnel- und Kontinuumsmodells.

wodurch die Wahrscheinlichkeitsdichte an der Metalloberfläche zu stark unterdrückt wird. Ein besseres Ergebnis liefert hier das Kontinuumsmodell, bei dem die Theorie-
werte mit $\tau_{1,\text{theo}} = 73$ fs und $\tau_{2,\text{theo}} = 150$ fs eine Größenordnung geringer ausfallen. Die Unterschätzung der experimentellen Lebensdauern liegt hier darin begründet, dass die Modellierung der Barriere für die Elektronen in den Bildpotentialzuständen eher zu gering ist. Zudem kann in dieser Betrachtungsweise der Wert von $\tau_2 = 108$ fs für die saubere Metalloberfläche mit $\tau_{2,\text{theo}} = 16$ fs nicht annähernd reproduziert werden.

Es lässt sich somit zusammenfassend vermerken, dass die verwendeten eindimensionalen Modellpotentiale für He/Cu(111) zwar den Trend der Bindungsenergien gut wiedergeben können, aber für die Modellierung der für den Zerfall verantwortlichen Prozesse eine viel zu grobe Näherung darstellen. Da für den Zerfall der Bildpotentialresonanzen hauptsächlich der elastische Elektronentransfer ins Metall entscheidend ist, der nicht von der Wechselwirkung mit anderen Elektronen bestimmt wird, ist nicht zu erwarten, dass Rechnungen im Rahmen der Vielteilchentheorie wie z.B. mittels Selbstenergie-Formalismus für eine bessere Modellierung notwendig sind. Vielmehr sollte es mittels eines detaillierteren Modellpotentials oder eines Ab-initio Potentials bereits möglich sein, auch über die Lebensdauern quantitative Aussagen treffen zu können.

4.5.4 Zusammenfassung und Ausblick

Als Abschluss der Diskussion werden nun die Einsichten, die im Rahmen dieser Arbeit in die Elektronendynamik an der Oberfläche von dünnen Heliumfilmen auf der Cu(111)-Oberfläche gewonnen werden konnten, kurz zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die besonderen experimentellen Herausforderungen, die dieses Experiment auszeichnen, erfolgreich bewältigt wurden. Diese bestanden vor allem in der Kombination der notwendigen sehr tiefen Probertemperatur mit der zur Untersuchung eingesetzten Methode der zeitaufgelösten Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie. Darüber hinaus ergaben sich folgende Ergebnisse:

- Es wurde ein Heliumfilm mit einer Bedeckung von einer Monolage auf der Cu(111)-Oberfläche präpariert und erstmals mit Zweiphotonen-Photoemission untersucht. Dieser Film erwies sich gegenüber Lasereinstrahlung als sehr empfindlich, sodass für die geschlossene Schicht eine kontinuierliche Dosierung von Helium über den Hintergrunddruck notwendig war.
- Auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche wurden die ersten beiden Bildpotentialzustände $n = 1$ und $n = 2$ untersucht, wobei letzterer aufgrund seiner Entartung mit dem Leitungsband des Kupfers eine Bildpotentialresonanz darstellt. Sie weisen im Vergleich zu ähnlichen Experimenten eine etwas geringere Bindungsenergie und besonders im Falle des ($n = 2$)-Zustands eine deutlich längere Lebensdauer auf. Dies deutet darauf hin, dass sich die elektronische Struktur der eingesetzten epitaktischen Cu(111)-Schichten auf dem Ru(0001)-Substrat von jener der Cu(111)-Einkristalle unterscheidet. Als Ursache kann zum einen die vergleichsweise geringe Austrittsarbeit genannt werden, wodurch die relative energetische Lage der Bildpotentialzustände zum Leitungsbandminimum des Kupfers verändert ist. Zum anderen lässt sich die lange Lebensdauer des ($n = 2$)-Zustands über eine geringe Anhebung des Leitungsbandes erklären werden, deren Ursache aber nicht weiter geklärt werden konnte.
- Als weiteres Charakteristikum der Cu(111)-Oberfläche konnte der teilweise besetzte Shockley-Oberflächenzustand ermittelt werden. Er weist eine etwas geringeren Bindungsenergie im Vergleich mit Literaturwerten auf.
- Auf der heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche bewirkt bereits eine Bedeckung von nur einer Monolage eine enorme Entkopplung der Bildpotentialzustände $n = 1$ und $n = 2$ von der Metalloberfläche. Der Grad der Entkopplung ist der höchste aller bisher untersuchten Edelgase. Dies äußert sich zum einen in einer außergewöhnlich starken Reduzierung der Bindungsenergien. Dadurch liegt der ($n = 1$)-Zustand dort ebenfalls im Energiebereich des Leitungsbandes des Kupfers, wodurch er zur Bildpotentialresonanz wird. Zum anderen erfahren die Lebensdauern beider Zustände eine beachtlich Zunahme, die im Falle

des ($n = 1$)-Zustands gegenüber dem sauberen Cu(111)-Substrat sogar etwa eine Größenordnung beträgt. Die Ursache für die Entkopplung der Bildpotentialzustände von der Cu(111)-Oberfläche liegt in der hohen Barriere, die der Heliumfilm aufgrund seiner negativen Elektronenaffinität darstellt. Im Zusammenspiel mit der verschwindend geringen Polarisierbarkeit des Heliums sind die Bildpotentialzustände deutlich weiter im Vakuum lokalisiert, als auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche. Somit reduziert die dadurch geringerer Wechselwirkung mit dem Volumenelektronen die inelastische Zerfallsrate. Der wesentliche Faktor besteht aber in der Unterdrückung des elastischen Zerfalls ins Leitungsband des Metalls.

- Der Shockley-Oberflächenzustand wird durch die Modifikation der Oberflächenbarriere durch den Heliumfilm in geringem Maße energetisch gegenüber dem Fermi-niveau angehoben.
- Betrachtet man diese Resultate auf Basis der Motivation, die Bindungsenergie der Bildpotentialzustände auf reinem Helium durch den Einfluss eines Metallsubstrates zu erhöhen, so stellen sie nicht minder interessante Ergebnisse dar. Anhand des (mit nur einer Monolage) dünnsten geschlossenen Heliumfilms zeigt sich, dass die Bindungsenergien des ersten Bildpotentialzustands so um mehr als zwei Größenordnungen erhöht werden können.
- Modellierungen des Systems einer Monolage Helium auf der Cu(111)-Oberfläche im Rahmen von einfachen eindimensionalen Modellpotentialen, die die Schicht als einfache Tunnelbarriere oder dielektrisches Kontinuum beschreiben, können den Trend der Bindungsenergien quantitativ gut beschreiben. Der Einfluss der Heliumschicht auf den Zerfall der Elektronen in Bildpotentialzuständen kann durch diese Modelle aber nicht zufriedenstellend erklärt werden. Die Lebensdauern werden durch das Tunnelmodell deutlich überschätzt und durch das Kontinuumsmodell leicht unterschätzt. Das zeigt, dass diese Modelle für die Modellierung der Zerfalldynamik eine viel zu grobe Näherung darstellen. Es wird erwartet, dass bereits detailliertere Modellpotentiale eine besser Beschreibung liefern können.

Die obigen Erkenntnisse stellen aufgrund des besonderen Modellcharakters der Heliumfilme einen wichtigen Schritt zum Verständnis der Elektronendynamik an adsorbatbedeckten Metalloberflächen dar. Darüber hinaus ist es wünschenswert, die Systematik durch Untersuchung der Elektronendynamik an Neonfilmen auf der Cu(111)-Oberfläche zu ergänzen. Andererseits sei als Ausblick motiviert, die Untersuchung von Heliumfilmen auf anderen Substraten wie Cu(100), Ag(100) fortzusetzen, um Rückschlüsse auf die Einflüsse der Volumenbandstruktur der Metalle ziehen zu können. Dies dürfte den Experimentator aber aufgrund der besonders neuralgischen thermischen Ankopplung solcher Kristalle vor neue Herausforderungen stellen.

Kapitel 5

Elektronendynamik an der graphenbedeckten Ru(0001)-Oberfläche

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse der Untersuchung der Elektronendynamik an der graphenbedeckten Ru(0001)-Oberfläche vorgestellt. Aufgrund der Vielseitigkeit der verwendeten Methode der zeit- und winkelaufgelösten Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie kann ein tiefer Einblick in die elektronische Struktur dieser Oberfläche gewonnen werden. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf der komplexen Dynamik, die die Elektronen in diesen Zuständen an den Tag legen und die im Rahmen dieser Arbeit erstmals detailliert untersucht wurde. Es zeigt sich, dass die Ergebnisse im Einklang mit experimentellen Befunden aus Untersuchungen mittels Rastertunnelspektroskopie stehen [42, 43]. Darüber hinaus lässt sich, wie im Folgenden ersichtlich werden wird, die Kontroverse über deren Interpretation [194, 195] durch die neuen Erkenntnisse dieser Arbeit aufklären.

Zunächst wird in Abschnitt 5.1 als Voruntersuchung die Austrittsarbeit der sauberen und der graphenbedeckten Ru(0001)-Oberfläche bestimmt, die als Referenz für die Festlegung der Energien der Bildpotentialzustände notwendig ist. Den Ausgangspunkt für die Aufklärung der elektronischen Struktur der Oberfläche von Graphen/Ru(0001) bildet Abschnitt 5.2, in dem die spektralen Merkmale der 2PPE-Messungen erläutert und ihren zugrundeliegenden Zuständen zugeordnet werden. Die laterale Periodizität in der Höhenmodulation der Graphenschicht führt erwartungsgemäß zur Beeinflussung der nahezu freien Bewegung der Elektronen in Oberflächenzuständen, die sonst entlang glatter Oberflächen auftritt. Die dadurch verursachte Abweichung der Dispersionsrelation $E(k_{\parallel})$ und damit der effektiven Masse $m_{\text{eff}} \times m_e$ von der eines freien Elektrons ist Gegenstand der winkelaufgelösten 2PPE-Messungen in Abschnitt 5.3. Der Einfluss der Graphenschicht auf die Dynamik der Elektronen in den Zuständen der Ru(0001)-Oberfläche soll dann in Abschnitt 5.4 anhand der Ergebnisse zeitaufgelöster 2PPE-Spektroskopie geklärt werden. In einer abschließenden Diskussion in Abschnitt 5.5 werden dann die Ergebnisse zusammengefasst und zu einem konsistenten Bild der elektronischen Struktur an der Oberflächen von Graphen/Ru(0001) vereint. Für das grundlegende Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen, die bei der Kopplung der Einzelsysteme des freistehenden Graphens und der sauberen

Ru(0001)-Oberfläche die Eigenschaften der Oberflächenzustände maßgeblich beeinflussen, wurde eine theoretische Modellierung des Systems durchgeführt. Das System wurde dafür durch ein eindimensionales Modellpotential beschrieben, welches im Zuge dieser Arbeit speziell für Graphen/Ru(0001) entwickelt wurde. Es wird im Wesentlichen über den unterschiedlichen Abstand zwischen der Graphenschicht und dem Rutheniumsubstrat in den L- und H-Arealen parametrisiert. Dabei wird deutlich, dass die Lebensdauer der Bildpotentialzustände an Graphen/Ru(0001) nicht einfach über den Überlapp der Wellenfunktion mit dem Metall abgeschätzt werden kann, was zum Beispiel für die Cu(100)-Oberfläche eine ganz gute Näherung darstellt.

5.1 Austrittsarbeiten

Die Bestimmung der Austrittsarbeiten Φ der sauberen und der graphenbedeckten Ru(0001)-Probe können, ebenso wie es auf dem sauberen Ru(0001)-Substrat in Abschnitt 4.1 vollzogen wurde, über die Lage der niederenergetischen Abschnidekante und der Projektion des Ferminiveaus aus den 2PPE-Spektren gewonnen werden. Abbildung 5.1 (a) und (b) zeigt dazu 2PPE-Spektren der graphenbedeckten und sauberen Ru(0001)-Oberfläche, die mit einer Kombination aus UV- mit IR- bzw. blauen Laserimpulsen gemessen wurden. In der Auftragung der Spektren über der Endzustandsenergie $E - E_F$ relativ zum Fermi-niveau lassen sich aus der Lage der niederenergetischen Abschnidekanten, die durch gestrichelte Linien verdeutlicht sind, direkt die Austrittsarbeiten ablesen. Der Wert der sauberen Ru(0001)-Oberfläche von $\Phi_{\text{Ru(0001)}} = 5.51 \pm 0.05$ eV liegt nur etwa 80 meV höher als der des Ru(0001)-Substrats, das für die Untersuchung der Elektronendynamik an He/Cu(111) Verwendung fand und stimmt sehr gut mit den Literaturwerten der Referenzen [160, 198] überein. Die Austrittsarbeit der graphenbedeckten Probe lässt sich zu $\Phi_{\text{g/Ru(0001)}} = 4.24 \pm 0.10$ eV bestimmen. Da diese unterhalb der des Elektronenanalysators liegt, wurde das 2PPE-Spektrum mit einer Abzugsspannung von $U_{\text{bias}} = -6.00$ V aufgenommen. Der ermittelte Wert entspricht im Rahmen des Fehlers dem der lokalen Austrittsarbeit der H-Areale, die 0.24 eV höher liegt als in den L-Arealen der korrigierten Graphenschicht [191]. Entsprechend wurde die Austrittsarbeit der L-Areale relativ zu dem experimentellen Wert rechnerisch zu $\Phi_{\text{g/Ru(0001),L}} = 4.00 \pm 0.10$ eV bestimmt. Eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse ist in Tabelle 5.1 geboten.

Ein markantes Merkmal des 2PPE-Spektrums des sauberen Rutheniumsubstrats ist die Emission von Elektronen aus den obersten besetzten Ru 4d-Bändern bzw. deren niederenergetischer Ausläufer über einen nichtresonanten Zweiphotonen-Prozess. Wie in Abschnitt 4.1 bereits diskutiert wurde, steht dieser Befund im Einklang mit früheren PES-Messungen an Ru(0001) [155, 157, 231] und denen, die im Zuge dieser Arbeit auf dem anderen Ru(0001)-Kristall durchgeführt worden sind (siehe Anhang A). Dadurch kommt es zum Auftreten von stark asymmetrischen Peaks, deren hoch-

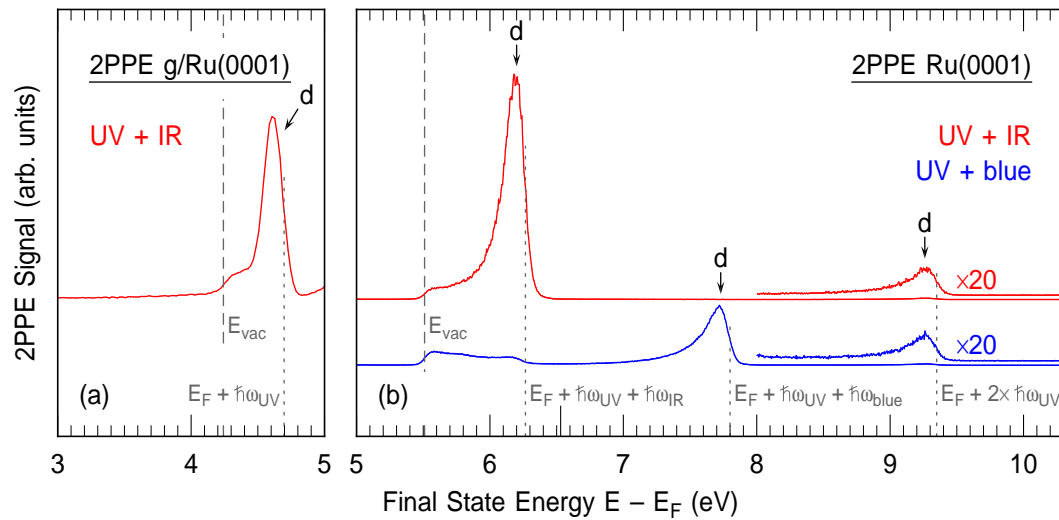


Abb. 5.1: 2PPE-Spektren der (a) graphenbedeckten und (b) sauberen Ru(0001)-Oberfläche in normaler Emission, gemessen mit der Kombination aus UV-Laserimpulsen mit IR- bzw. blauen Laserimpulsen mit Photonenenergien von $\hbar\omega_{\text{IR}} = 1.56$ eV, $\hbar\omega_{\text{blue}} = 3.10$ eV und $\hbar\omega_{\text{UV}} = 4.70$ eV. Die Abszisse zeigt die Endzustandsenergie $E - E_F$ relativ zum Fermi-niveau. Das Vakuumniveau E_{vac} ist jeweils durch eine gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die gepunkteten Linien geben die Projektion des Fermi-niveaus $E_F + \hbar\omega_{\text{UV}}$, $E_F + \hbar\omega_{\text{UV}} + \hbar\omega_{\text{IR}}$, $E_F + \hbar\omega_{\text{UV}} + \hbar\omega_{\text{blue}}$ und $E_F + 2 \times \hbar\omega_{\text{UV}}$ mittels direkter Zweiphotonen-Photoemission an.

energetische Flanke die steile Fermiverteilung der auf flüssig-Stickstoff-Temperatur ($T_s \approx 80$ K) eingekühlten Probe repräsentiert. Durch Emission mit einem UV- und einem IR-Photon liegt dieser Peak bei etwa $E - E_F = 6.20$ eV, durch einen UV- und ein blaues Photon bei etwa $E - E_F = 7.73$ eV und durch zwei UV-Photonen bei etwa $E - E_F = 9.26$ eV. Dies suggeriert, dass die Photoemission über einen „virtuellen“ Zwischenzustand nahe den Bildpotentialzuständen geschieht, der mit einem UV-Photonen vom Fermi-niveau aus erreicht wird. Die geringere Intensität im unteren Spektrum liegt in der geringeren mittleren Leistung des blauen Laserstrahls begründet.

Tab. 5.1: Austrittsarbeiten Φ der sauberen Ru(0001)-Oberfläche und von Graphen/Ru(0001) in den H- und L-Arealen.

	Ru(0001)	g/Ru(0001) H-Areal	g/Ru(0001) L-Areal
Φ (eV)	5.51 ± 0.05	4.24 ± 0.10	4.00 ± 0.10^1

¹ relativer Wert zu $\Phi_{\text{g/Ru(0001),H}}$ nach [191]

Die Bildpotentialzustände selbst können mit dem verwendeten optischen Aufbau an der sauberen Ru(0001)-Oberfläche nicht vermessen werden, da wie Referenz [144]

zeigt, dazu Photonenenergien von $\hbar\omega_{\text{UV}} \geq 4.96$ eV notwendig sind, um diese wegen der hohen Austrittsarbeit des Substrats zu bevölkern. Da diese bei der verwendeten Probe gegenüber der Referenz nochmals um 70 meV höher ist, liegt dies außerhalb des sinnvoll nutzbaren Wellenlängenbereichs des frequenzverdreifachten Oszillatorsystems.

5.2 Spektroskopie

In diesem Abschnitt sollen nun die Merkmale der 2PPE-Spektren aufgezeigt und erläutert werden. Der Vergleich des Zweifarben-2PPE-Spektrums mit Einfarben-Spektren, die unter ausschließlicher Verwendung von nur UV-Laserlicht oder nur blauem Laserlicht gewonnen wurden, macht eine Zuordnung der Peaks der Endzustände im Spektrum zu den zugrunde liegenden Zwischenzuständen möglich. Unterstützende Messungen, bei denen zum einen die Wellenlänge des verwendeten Laserlichts und zum anderen die Polarisierung des Abfragestrahls variiert wurden, erhärten die gewählte Zuordnung.

Obleich es mit dem verwendeten Lasersystem möglich ist, Anrege-Abfrage-Experimente in der Kombination von UV-Laserlicht sowohl mit IR- als auch mit blauem Laserlicht durchzuführen, erwies es sich bei den Untersuchungen an Graphen/Ru(0001) als zweckmäßig, letztere Kombination zu verwenden. Zum einen bietet das den Vorteil, dass die einzelnen elektronischen Zustände dieses Systems im 2PPE-Spektrum besser trennbar sind. Zum anderen ist über die damit verbundene höhere kinetische Energie der emittierten Elektronen im Vergleich zur Emission mit IR-Laserlicht in den winkelaufgelösten Messungen wegen Gleichung 2.31 ein größerer Bereich der Oberflächenbrillouinzone zugänglich. Nach den Überlegungen aus Abschnitt 3.2.2 trägt in normaler Emission daraus nur ein schmaler Bereich des Parallelimpulses von $\Delta k_{\parallel} = \pm 0.028 \text{ \AA}^{-1}$ um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt zum Messsignal bei. Wenn nicht anders vermerkt, wurde die Polarisierung sowohl des Anrege- als auch des Abfragestrahls parallel zu deren Einfallsebene gewählt. Die Probe wurde während den 2PPE-Messungen stets auf flüssig-Stickstoff-Temperatur von $T_s \approx 80$ K gehalten.

Abbildung 5.2 zeigt 2PPE-Spektren der graphenbedeckten Ru(0001)-Oberfläche in normaler Emission, aufgetragen über der Endzustandsenergie $E - E_F$. Es zeichnet sich durch eine reichhaltige Struktur an Peaks aus, die durch Photoemission von Elektronen aus unterschiedlichen Zwischenzuständen entstehen. Deren Positionen im Spektrum hängen neben deren energetischen Lage zudem davon ab, ob diese Zustände mit blauen oder UV-Laserimpulsen ausgelesen werden. Die Intensität der Peaks ist somit auch durch die verwendeten mittleren Leistungen der beiden Laserstrahlen bedingt. In den im Folgenden gezeigten Spektren wurde typischerweise mit $\bar{P}_{\text{UV}} = 1.55$ mW und $\bar{P}_{\text{blue}} = 34$ mW gearbeitet. Erstere wurde gegenüber der möglichen Maximalleistung von $\bar{P}_{\text{UV}} = 11$ mW deutlich reduziert, da so Raumla-

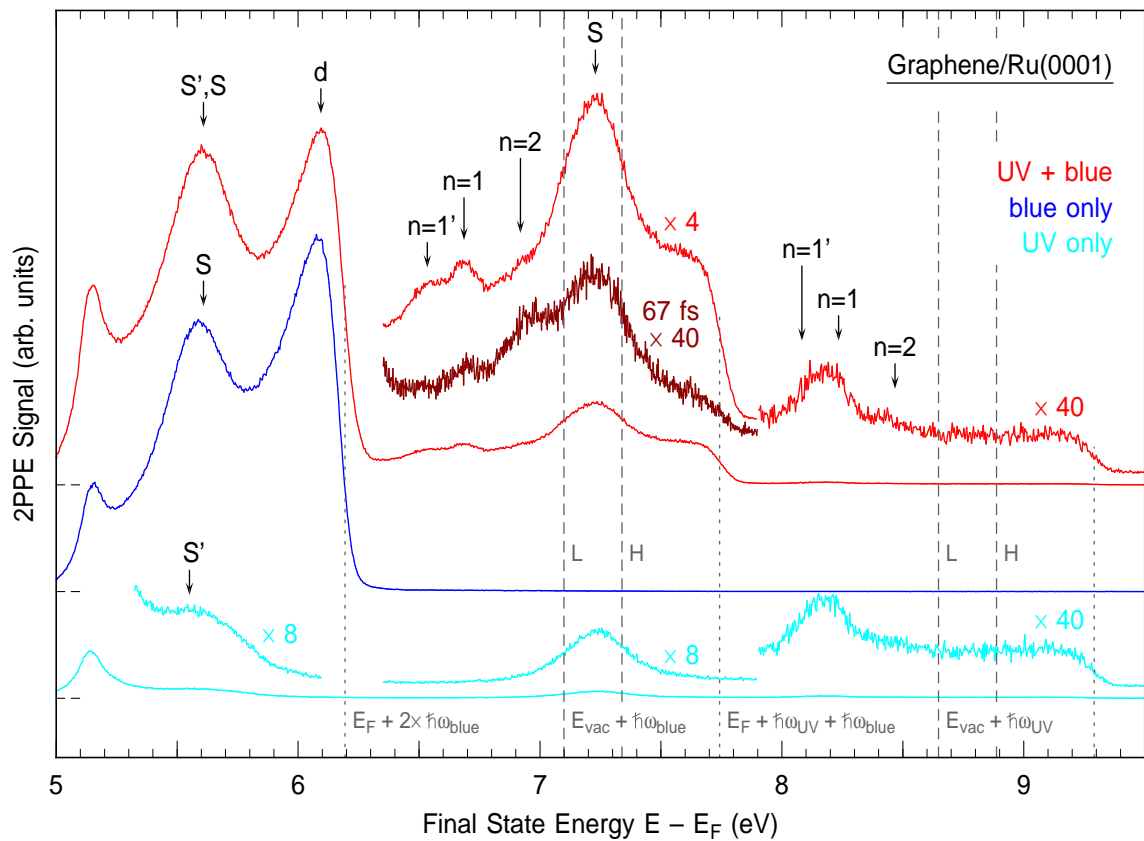


Abb. 5.2: 2PPE-Spektren von Graphen/Ru(0001) in normaler Emission für verschiedene Kombinationen von blauen und UV-Laserimpulsen. Um weniger intensive Zustände hervorzuheben, sind Teilbereiche der Spektren zusätzlich vergrößert dargestellt. Die rote Kurve wurde unter zeitgleichem Einfall beider Laserimpulse aufgenommen. Bei einer Zeitverzögerung von $\Delta t = 67$ fs (dunkelrot) ist der ($n = 2$)-Zustand deutlicher zu erkennen. Die blaue und cyanfarbene Kurve zeigen Spektren, die unter ausschließlicher Verwendung von blauen bzw. UV Licht gewonnen wurden. Die Peaks sind entsprechend ihrer Zustände, aus denen sie ins Spektrum projiziert werden, beschriftet. Die Projektionen der Vakuumlevel E_{vac} der H- und L-Areale sind als gestrichelte Linien dargestellt. Die gepunkteten Linien geben von niedrigen zu hohen Energien die Projektion des Fermi-niveaus $E_F + 2 \times \hbar\omega_{\text{blue}}$, $E_F + \hbar\omega_{\text{blue}} + \hbar\omega_{\text{UV}}$ und $E_F + 2 \times \hbar\omega_{\text{UV}}$ mittels direkter Zweiphotonen-Photoemission an.

dungseffekte weitgehend vermieden werden konnten. Diese können wegen der geringen Austrittsarbeit des Systems durch direkte Photoemission von Elektronen mittels UV-Laserimpulsen auftreten und würden zu einer Störung der Spektren in Form einer Verschiebung oder Verbreiterung der Peaks führen. Die Photonenenergien betragen $\hbar\omega_{\text{UV}} = 4.70$ eV und $\hbar\omega_{\text{blue}} = 3.10$ eV, entsprechend den Wellenlängen von $\lambda_{\text{UV}} = 264$ nm und $\lambda_{\text{blue}} = 400$ nm. Es sei vermerkt, dass je nachdem, ob die Zwischenzustände über die Photonenenergie von besetzten Festkörperzuständen des Rutheniums oder des Graphens erreicht werden können, auch beide Laserimpulse zur

Besetzung der Zustände beitragen können. Zur Unterscheidung der Anregungs- und Emissionspfade sind in Abbildung 5.2 neben dem eigentlichen 2PPE-Spektrum (rot), bei dem sich die Anrege- und Abfrageimpulse im zeitlichen Überlapp befinden, die blauen (blau) und UV-Einfarben-Spektren (cyan) gezeigt. Zur Hervorhebung weniger intensiver Zustände sind zusätzlich zum eigentlichen Spektrum Ausschnitte vergrößert dargestellt.

Als besondere Auffälligkeit tritt in dem 2PPE-Spektrum mit blauem und UV-Laserlicht eine fein strukturierte Serie an Zuständen bei Endzustandsenergien zwischen $E - E_F = 6.5$ und 7.0 eV auf, welche als $n = 1'$, $n = 1$ und $n = 2$ bezeichnet sind. Letzterer ist in dem Spektrum, bei dem sich die Laserimpulse im zeitlichen Überlapp befinden, nur als schwache Schulter zu sehen, hebt sich aber bei einer leicht positiven Verzögerung der blauen gegenüber der UV-Laserimpulse von $\Delta t = 67$ fs (dunkelrot) deutlich von den anderen Peaks ab. Im reinen UV-Spektrum erscheint eine dieser Serie ähnliche Struktur an Zuständen bei höheren Endzustandsenergien von $E - E_F = 8.0$ bis 8.5 eV. Sie wird in diesem Fall durch die Emission durch UV-Laserlicht hervorgerufen. Dies bedeutet auch, dass die zugrunde liegenden Zwischenzustände mit UV-Photonen populierte werden können. Das Fehlen dieser Peaks im reinen Blau-Spektrum ist eine Hinweis darauf, dass sie zwar durch Photonen im blauen Spektralbereich emittiert aber nicht populierte werden. Anhand dieser Erkenntnis lassen sich die Zustände $n = 1'$, $n = 1$ und $n = 2$ in ein Anregungs- und Abfrageschema eintragen, wie es in Abbildung 5.3 (b) gezeigt ist. Ihre Projektion ins 2PPE-Spektrum (rechts) ist durch horizontale gestrichelte Linien angedeutet. Unter Berücksichtigung der Photonenenergien lassen sich die energetischen Positionen der Zwischenzustände zu $E_{1'} - E_F = 3.44 \pm 0.04$ eV, $E_1 - E_F = 3.59 \pm 0.04$ eV und $E_2 - E_F = 3.82 \pm 0.06$ eV oberhalb des Fermi-niveaus bestimmen. Aufgrund der lokalen Austrittsarbeiten des Systems in den L- und H-Arealen von $\Phi_{g/Ru(0001),L} = 4.00 \pm 0.10$ eV bzw. $\Phi_{g/Ru(0001),H} = 4.24 \pm 0.10$ eV liegen sie nur knapp unterhalb der entsprechenden Vakuumniveaus E_{vac} , die in Abbildung 5.3 (b) als horizontale Linien eingezeichnet sind. In Übereinstimmung mit den noch folgenden Ergebnissen der zeit- und winkelaufgelösten, sowie photonenergieabhängigen 2PPE-Messungen lassen diese sich eindeutig als Bildpotentialzustände identifizieren. Das Auftreten zweier erster Bildpotentialzustände $n = 1'$ und $n = 1$ wird in der abschließenden Diskussion in Abschnitt 5.5 erläutert werden. Zur Andeutungen von deren Bindungsenergien sind in den 2PPE-Spektren in der Abbildung 5.2 die Lagen der Vakuumniveaus E_{vac} der H- und L-Areale durch Projektion mittels blauem bzw. UV-Laserlicht als gestrichelte Linien eingezeichnet.

Ein besonderes Merkmal des 2PPE-Spektrums stellt der als S bezeichnete Zustand dar, der bei einer Endzustandsenergie von $E - E_F = 7.23$ eV als relativ breiter Peak zu sehen ist. Er taucht ebenfalls im reinen UV-Spektrum bei der selben Energie, aber mit einer wesentlich geringeren Intensität, auf. Das zeigt, dass Elektronen aus dem zugehörigen Zwischenzustand durch UV-Laserimpulse sowohl besetzt als auch

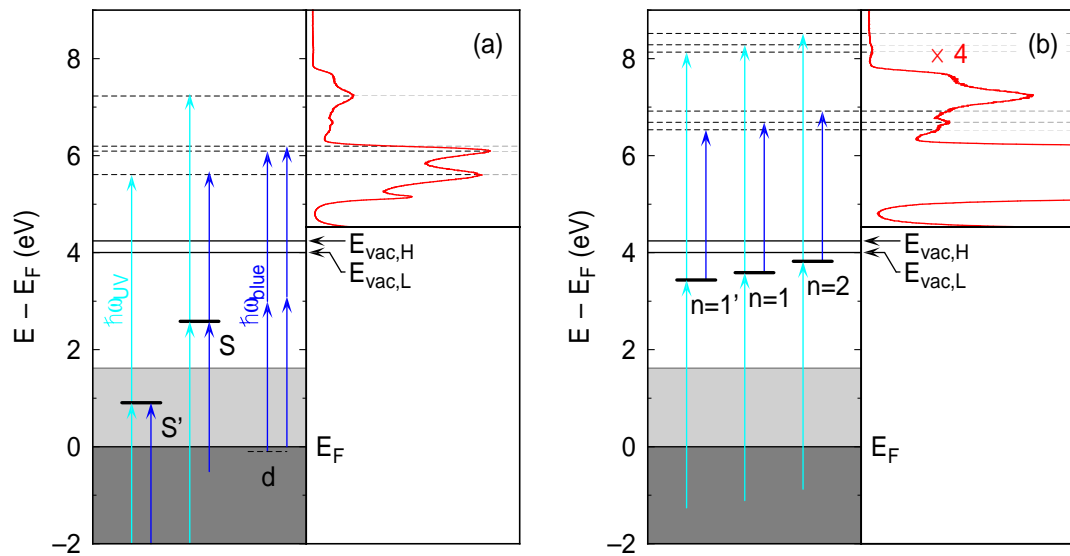


Abb. 5.3: Anregungs- und Abfrageschema der möglichen Zweiphotonen Photoemissionsprozesse des (a) Grenzflächenzustands S bzw. der Grenzflächenresonanz S' und der (b) Bildpotentialzustände $n = 1'$, $n = 1$ und $n = 2$. Die Energieskala ist auf das Fermi-niveau E_F bezogen. Die Photonenenergien $\hbar\omega_{UV}$ (cyan) und $\hbar\omega_{blue}$ (blau) sind durch entsprechende Längen der Pfeile illustriert. Die dünnen gestrichelten Linien deuten die Endzustände an, die nebenstehend im 2PPE-Spektrum (rot) als Peaks zu sehen sind. Die schattierten Flächen zeigen die unbesetzten (hellgrau) und besetzten (dunkelgrau) Valenzbandzustände der projizierten Volumenbandstruktur von Ru(0001) am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. $E_{vac,L}$ und $E_{vac,H}$ geben die Lage der Vakuumniveaus auf den Hügeln und in den Tälern an.

emittiert werden können. Folglich ist die Emission durch blaue Laserimpulse an dieser Stelle des 2PPE-Spektrums nicht möglich, was dadurch bekräftigt wird, dass das reine Blau-Spektrum dort keine Signatur eines Zustands aufweist. Allerdings kann dieser Zwischenzustand durch blaue Laserimpulse effizient populiert werden, was zu der deutlichen Signalüberhöhung im Zweifarben-Spektrum führt. Wie das Anregungs- und Abfrageschema aus Abbildung 5.3 (a) zeigt, liegt der Zwischenzustand S mit einer Energie von $E_S - E_F = 2.58 \pm 0.03$ eV relativ zum Fermi-niveau somit energetisch merklich tiefer als die Bildpotentialzustände. Die Emission von Elektronen aus diesem Zustand durch blaue Laserimpulse resultiert in einem weiteren Peak im 2PPE-Spektrum mit vergleichbarer Form bei einer Endzustandsenergie von $E - E_F = 5.6$ eV, der um die Differenz der Photonenenergie von $\Delta\hbar\omega = 1.60$ eV tiefer liegt. An selbiger Stelle ist im nur UV-Spektrum ein schwacher Peak zu erkennen, der mit S' gekennzeichnet ist. Der zugehörige Zwischenzustand liegt bei $E_{S'} - E_F = 0.91 \pm 0.06$ eV und ist deshalb unbesetzt. Durch die Nähe zum Fermi-niveau kann er auch mit blauen Laserimpulsen populiert werden, was zu der merklichen Signalüberhöhung im Zweifarben-Spektrum führt. Dieser Zustands passt energetisch zu einer Reihe von unbesetzten Zuständen der Ru(0001)-Oberfläche, die in Abschnitt 2.4.1 diskutiert wurden. Es liegt deshalb

nahe, ihn der prognostizierten Oberflächenresonanz des Rutheniums zuzuordnen [42], welche eine leichte energetische Verschiebung durch das Graphen erfährt. Da sich der größte Teil der Wahrscheinlichkeitsdichte dieser Resonanz an der Grenzfläche zwischen Ruthenium und der Graphenschicht befindet [42], wird sie im Folgenden als Grenzflächenresonanz bezeichnet. Entsprechend lässt sich der Zustand S mit dem selben Zwischenzustand in Verbindung bringen, der in den L-Arealen durch den geringen Abstand der Graphenschicht zum Substrat energetisch stark angehoben wird und durch teilweise Hybridisierung mit dem ersten Bildpotentialzustand einen neuen Grenzflächenzustands ausbildet [42].

Als weiteres Charakteristikum des 2PPE-Spektrums tritt bei $E - E_F = 6.09$ eV ein markanter asymmetrischer Peak hoher Intensität auf, der als d bezeichnet ist. Seine Intensität unterscheidet sich im Zweifarben-Spektrum nicht vom reinen Blau-Spektrum. Da der Einfluss von UV-Laserlicht die Population eines unbesetzten Zwischenzustands beeinflussen würde, muss dieser Zustand ein bereits besetzter Zustand sein. Dies erfordert aber einen nichtresonanten Zweiphotonen-Prozess zur Emission über zwei Photonen des blauen Laserstrahls, wie es in Abbildung 5.3 (a) grafisch verdeutlicht wird. Er kann auch durch einen weniger effizienten nichtresonanten Zweiphotonen-Prozess eines blauen und eines UV-Laserimpulses oder zweier UV-Laserimpulse auf höheren Endzustandsenergien im 2PPE-Spektrum projiziert werden. Diese Prozesse sind der Übersichtlichkeit halber in Abbildung 5.3 (a) nicht dargestellt. Form und energetische Lage stimmen gut mit dem der obersten besetzten d -Zustände des Rutheniums überein, wie es in Abschnitt 5.1 beschrieben wurde. Die steile hochenergetische Flanke spiegelt somit das Ferminiveau wieder, das durch Projektion ins 2PPE-Spektrum über nichtresonante Zweiphotonen-Übergängen ($E_F + 2 \times \hbar\omega_{\text{blue}}$, $E_F + \hbar\omega_{\text{UV}} + \hbar\omega_{\text{blue}}$ und $E_F + 2 \times \hbar\omega_{\text{UV}}$) entsteht und jeweils durch gepunktete Linien markiert ist.

Das Signal bei $E - E_F = 5.15$ eV ist keinem eigenen Zustand zuzuschreiben, sondern resultiert aus einem rasch abfallenden Untergrund von Elektronen oberhalb der niederenergetischen Abschneidekante, die als steile Flanke links davon erkennbar ist. Diese Zuordnung wird durch die folgenden photonenergieabhängigen 2PPE-Spektren verdeutlicht werden. Die zugehörige Austrittsarbeit von $\Phi = 5.08$ eV stammt nicht von den graphenbedeckten Bereichen, sondern wird wenigen nicht vollständig bedeckten Ru(0001)-Arealen zugeordnet.

Tab. 5.2: Zusammenfassung der Energien $E - E_F$ der Bildpotentialzustände $n = 1'$, $n = 1$ und $n = 2$ sowie des Grenzflächenzustands S bzw. der Grenzflächenresonanz S' von Graphen/Ru(0001) relativ zum Ferminiveau

	S'	S	$n = 1'$	$n = 1$	$n = 2$
$E - E_F$ (eV)	0.91 ± 0.06	2.58 ± 0.03	3.44 ± 0.04	3.59 ± 0.04	3.82 ± 0.06

Eine Zusammenfassung der über die Spektroskopie bestimmten Energien $E - E_F$ der Oberflächen- und Grenzflächenzustände von Graphen/Ru(0001) relativ zum Ferminiveau sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Die Fehler der energetischen Positionen der Zustände wurden mit Hilfe der Gaußschen Fehlerfortpflanzung aus den beitragenden Anteilen bestimmt. Darin gehen die Genauigkeiten der Bestimmung der kinetischen Energie und der Fermikante ein, welche auf etwa ± 0.02 eV mit Ausnahme der Zustände S' und $n = 2$ genau bestimmt werden können. Für letztere wurde die Genauigkeit auf ± 0.05 eV angesetzt. Für die Genauigkeit der Bestimmung der Photonenenergien lässt sich eine oberere Grenze von ± 0.02 eV abschätzen.

5.2.1 Photonenenergieabhängigkeit

Im Folgenden werden die Zuordnungen der einzelnen Zustände aus den verschiedenen 2PPE-Spektren bei fester Photonenenergie noch weiter durch photonenergieabhängige Messungen bekräftigt. Wenn ein vorerst unbesetzter Zwischenzustand in 2PPE von einem Kontinuum an Zuständen bevölkert wird, wie es das Valenzband des Rutheniums direkt unterhalb des Ferminiveaus zur Verfügung stellt, so hängt die Endzustandsenergie $E - E_F$ des Peaks im 2PPE-Spektrum nur von der Photonenenergie ab, die dem für den Emissionsschritt verantwortlichen Laserimpuls entspricht [241]. Misst man demnach 2PPE-Spektren abhängig von der Photonenenergie $\hbar\omega$, kann man Aufschluss darüber gewinnen, welcher Laserstrahl die Emission des Elektrons ins Vakuum verursacht. Im vorliegenden Experiment wurden das blaue und das UV-Laserlicht als zweite und dritte Harmonische der Laserfundamentalen $\hbar\omega_{\text{IR}}$ gewonnen, weshalb die Position der Peaks im 2PPE-Spektrum mit Vielfachen m der IR-Laserfundamentalen ihre Position ändern sollten.

Abbildung 5.4 zeigt photonenergieabhängige 2PPE-Spektren im Bereich der Endzustandspeaks (a) der Überlagerung der Signale der Zustände S' und S , (b) des d-Band-Peaks, (c) der Bildpotentialzustände $n = 1'$ und $n = 1$ und (d) des alleinigen Peaks des Zustands S . Die Spektren wurden dabei auf die Maxima der betrachteten Endzustandspeaks normiert. In (c) wurde dazu das Signal des ($n = 1$)-Zustands herangezogen. Die schwarzen durchgezogenen Geraden wurden mit einer Steigung m^{-1} eingezeichnet, die die Abhängigkeit von $m \times \hbar\omega_{\text{IR}}$ der Peakpositionen von der Photonenenergie der Fundamentalen am besten beschreibt. Diese wurde im Bereich von $\hbar\omega_{\text{IR}} = 1.52$ bis 1.59 eV variiert. Trotz des relativ geringen Signals der Bildpotentialzustände lässt sich in (a) deutlich erkennen, dass diese sehr genau mit $2 \times \hbar\omega_{\text{IR}}$ verschieben, was die Emission durch das frequenzverdoppelte (blaue) Laserlicht bekräftigt. Die Auswertung des ($n = 2$)-Zustands ist aufgrund seines geringen Signals und seiner Lage auf der Flanke des Zustands S quantitativ nicht möglich. Der Zustand S weist eine stärkere Verschiebung auf, die etwa $m = 3$ entspricht, was sehr gut zu der Emission durch das frequenzverdreifachte (UV) Laserlicht passt. Die Über-

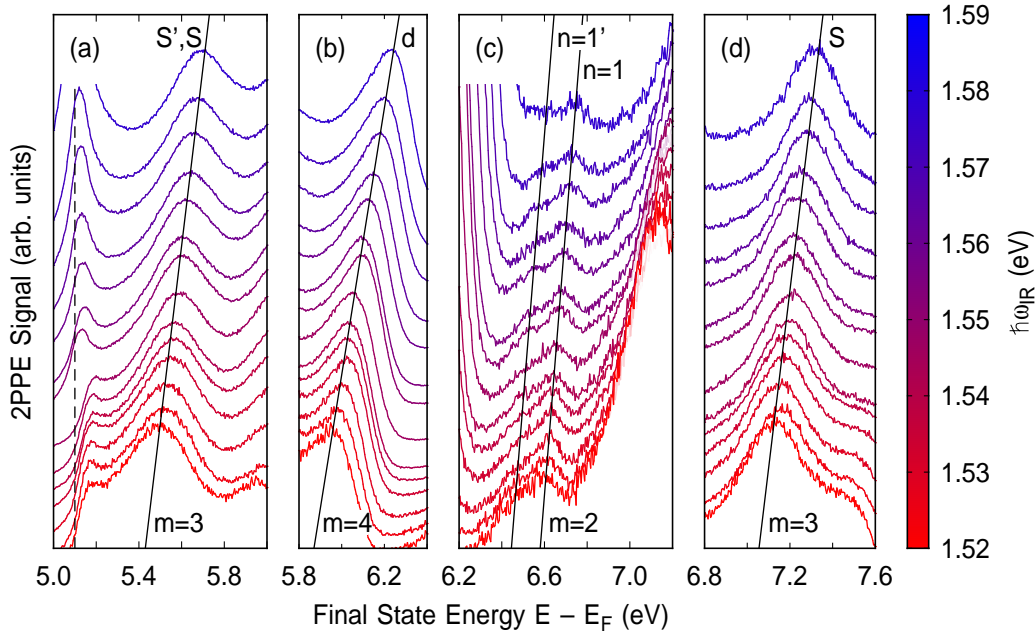


Abb. 5.4: Abhängigkeit der energetischen Positionen der Endzustände der (a) Überlagerung der Signale der Zustände S' und S , (b) des d-Band-Peaks, (c) der Bildpotentialzustände $n = 1$, $n = 1'$ und (d) des Zustands S von der Photonenenergie $\hbar\omega_{\text{IR}}$ der Laserfundamentalen. Zur Verdeutlichung der energetischen Verschiebung sind Geraden mit einer Steigung von ganzzahligen Vielfachen m der Laserfundamentalen eingezeichnet. Die 2PPE-Spektren der Teilabbildungen wurden jeweils auf die Maxima der betrachteten Zustände normiert, in (c) wurde dazu das Signal des ($n = 1$)-Zustands herangezogen. Die gestrichelte Linie in (a) zeigt die Position der niederenergetische Abschneidekante aus nicht graphenbedeckten Bereichen der Probe.

lagerung der Signale der Zustände S' und S in (a) zeigen die selbe Tendenz, was somit aufzeigt, dass der Zustand S' ebenfalls mit UV-Laserimpulse ausgelesen wird. Eine leichte Abweichung dieser Peakpositionen zu kleineren m macht deutlich, dass in die Form des Peaks das Signal des Zustands S eingeht, der an dieser Stelle des Spektrums durch die Emission mittels blauer Laserimpulse ($m = 2$) als Untergrund auftritt. Aus (b) ist ersichtlich, dass der d-Band-Peak mit $m = 4$ eine sehr starke Abhängigkeit von der Photonenenergie aufweist. Da im Experiment keine vierte Harmonische der Laserfundamentalen eingesetzt wurde, bestätigt dieser Befund, dass der zugrunde liegende Zustand mit zwei blauen Laserimpulsen in einem direkten nicht-resonanten Zweiphotonen-Photoemissions-Prozess ausgelesen wird. Als Ergänzung ist in (a) die aus nicht graphenbedeckten Ru(0001)-Arealen stammende niederenergetische Abschneidekante gezeigt. Erwartungsgemäß weist sie keinerlei Verschiebung in Abhängigkeit der Photonenenergie auf. Vielmehr verlagert sie sich in Abhängigkeit der Standzeit der Probe zu kleineren Energien, was ein Indiz für Restgasabsorption auf den freien Ru(0001)-Bereichen ist. Der Anstieg der Intensität der niederenergeti-

schen Abschneidekante dieser Bereiche mit der Photonenenergie steht im Einklang mit dem geringer werdenden Unterschied der Photonenenergie zur Austrittsarbeit und der dadurch erhöhten Emissionswahrscheinlichkeit.

5.2.2 Polarisationsabhängigkeit

Neben den vorangegangenen Methoden bietet die Zweiphotonen-Photoemission auch die Möglichkeit die beteiligten Zustände hinsichtlich ihrer Symmetrieeigenschaften zu untersuchen. Dazu kann die Polarisation der Laserstrahlen bezüglich der Einfallsebene von senkrecht (s) bis zu parallel (p) variiert werden. Elektronische Zustände, die sich frei entlang der Oberfläche bewegen können, zeichnen sich durch eine absolute Symmetrie bezüglich der Oberflächennormalen aus und besitzen deshalb σ -Symmetrie [233]. Der Endzustand besitzt dieselbe Symmetrie wie der Zwischenzustand, sodass in normaler Emission lediglich die z -Komponente des Dipolmatrixelements $\mu_{nf} \neq 0$ ist, sodass die Emission ausschließlich durch die zur Oberfläche senkrechte Komponente des elektrischen Feldes des Laserimpulses zustande kommt. Diese ist durch den flachen Einfall auf die Probe im p-polarisierten Fall maximal und verschwindet bei s-Polarisation.

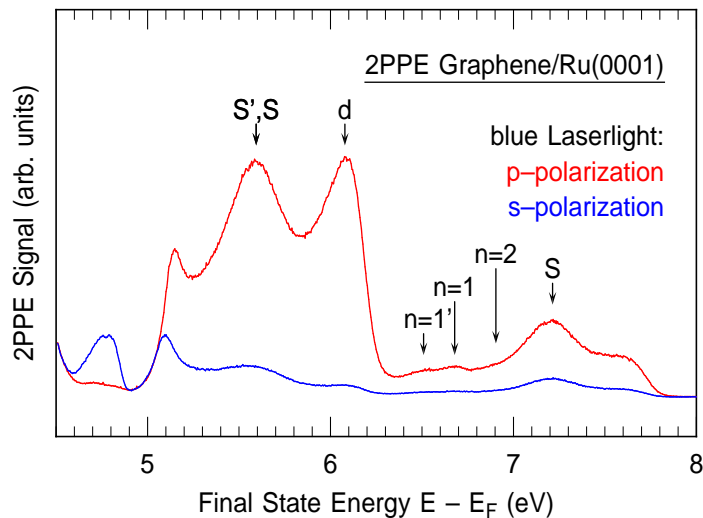


Abb. 5.5: Polarisationsabhängigkeit des 2PPE-Signals. Das rote Spektrum zeigt das 2PPE-Signal, bei dem der Vektor des elektrischen Feldes des blauen Laserlichts parallel (p) zur Einfallsebene polarisiert ist. Bei dem blauen Spektrum ist er entsprechend senkrecht (s) dazu orientiert.

In Abbildung 5.5 sind zwei 2PPE-Spektren gezeigt, von denen das in p-Polarisation des blauen Laserlichts aufgenommene als rote Kurve, das in s-Polarisation aufgenommene als blaue Kurve dargestellt ist. Die verwendeten Photonenenergien und mittleren Laserleistungen entsprachen den typischen Werten aus Abschnitt 5.2. Das Signal der

Peaks, welche den Bildpotentialzuständen $n = 1'$, $n = 1$ und $n = 2$ zugeordnet werden, verschwindet im Spektrum bei s-polarisiertem blauen Laserlicht fast völlig, was die Erwartungen für Oberflächenzustände bestätigt. Ebenso wird das Signal der überlagerten Peaks S' und S deutlich unterdrückt. Da an dieser Stelle aber nur der Zustand S mit blauem Laserlicht emittiert wird, ist das mit seiner Deutung als Oberflächenzustand konform. Das Restsignal beruht mit hoher Wahrscheinlichkeit auf nicht ganz perfekt linearer Polarisation durch die verwendete $\lambda/2$ -Platte. Dass aber auch der Einzelpeak S bei etwa $E - E_F = 7.23$ eV im Signal reduziert wird, lässt sich auf seine effiziente Populierung mittels blauem Laserlicht zurückführen, was bei s-Polarisation nicht mehr möglich zu sein scheint. Bemerkenswerterweise erfordert die direkte nicht-resonante Zweiphotonen-Photoemission aus dem oberen d-Band p-polarisiertes blaues Laserlicht. Da der dabei involvierte „virtuelle“ Zwischenzustand energetisch zwischen dem Zustand S und $n = 1$ liegt, besitzt er auch deren σ -Symmetrie, weshalb das zugrundeliegende d-Band aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls σ -Symmetrie aufweist. Im Gegensatz dazu taucht bei s-Polarisation des blauen Laserlichts ein weiterer Peak bei $E - E_F = 4.77$ eV auf. Dessen Ausgangszustand unterscheidet sich damit in seinen Symmetrieeigenschaften von den anderen spektroskopierten Zuständen und entstammt mit hoher Wahrscheinlichkeit dem d-Bandkomplex des Rutheniums. Er wird als Volumenzustand im Folgenden aber nicht weiter diskutiert.

5.3 Winkelaufgelöste Spektroskopie

Aus der Abhängigkeit des 2PPE-Signals der elektronischen Zustände vom Emissionwinkel θ lassen sich Rückschlüsse ziehen, inwiefern die laterale Korrugation der Graphenschicht die quasifreie Bewegung der Elektronen entlang der Oberfläche beeinflusst. Dazu wurden Serien von 2PPE-Spektren, wie sie in Abbildung 5.6 (a) bis (c) ausschnittsweise gezeigt sind, aufgenommen, bei denen der Winkel θ zwischen Probe und der Achse des Elektronenanalysators systematisch in Schritten von 2° variiert wurde. Die verwendeten Wellenlängen und mittleren Leistungen der Laserstrahlen entsprachen dabei den typischen Werten aus Abschnitt 5.2. Wie in Abbildung 5.6 (e) anhand einer farblich invertierten LEED-Aufnahme bei $E = 145.4$ eV deutlich wird, ist (bedingt durch die Fassung der Probe) die $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} -Richtung der Oberflächenbrillouinzone um etwa 7° leicht gegen die Einfallsebene der Laserstrahlen und somit gegen die Messrichtung verdreht. Die daraus resultierende Abweichung der Parallelimpulse k_{\parallel} zur gezeigten Bandstruktur beträgt aber lediglich 7‰.

Der Ausschnitt in Abbildung 5.6 (b) zeigt den relevanten Bereich der Endzustandsenergie der Bildpotentialzustände $n = 1'$, $n = 1$ und $n = 2$. Da die elektrische Feldkomponente des Laserlichts senkrecht zur Oberfläche mit steigendem Probenwinkel θ immer geringer wird, nimmt auch das 2PPE-Signal deutlich ab, weshalb die Spektren auf das Signal des ($n = 1$)-Zustands normiert wurden. Der Übersichtlichkeit halber

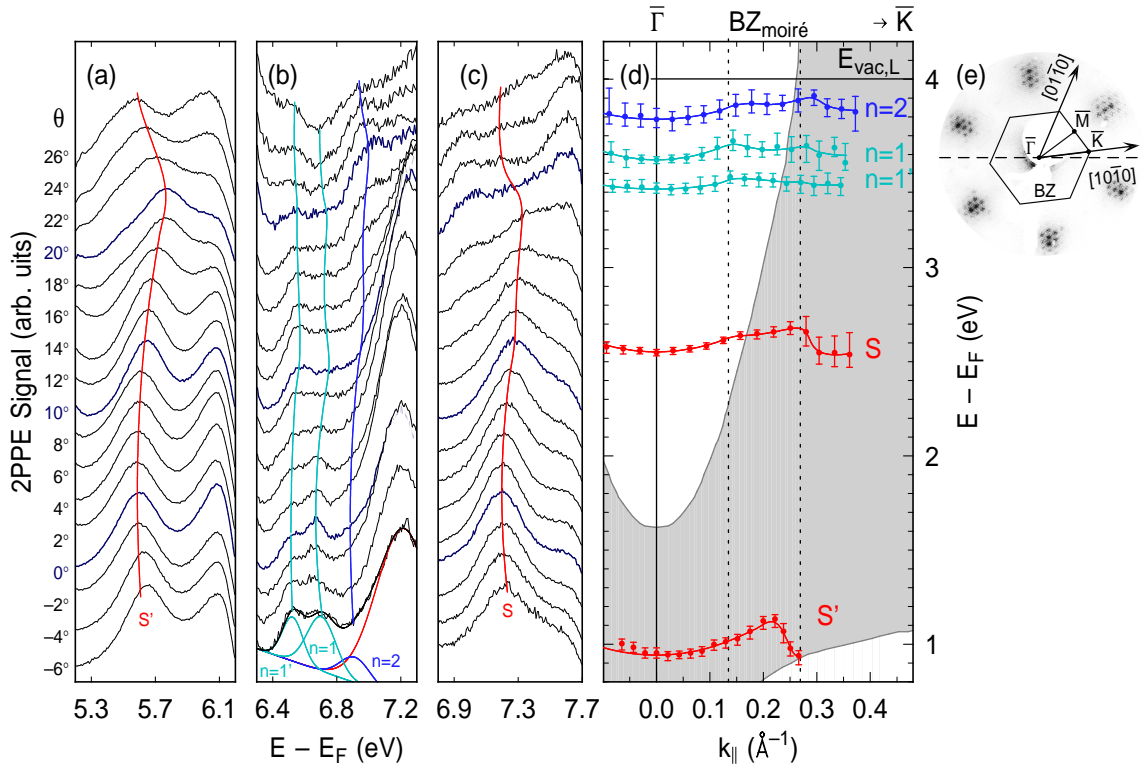


Abb. 5.6: Abhängigkeit der Peaks in den 2PPE-Spektren vom Emissionswinkel θ . Die Endzustandsenergien $E - E_F$ (a) des Zustands S' , (b) der Bildpotentialzustände $n = 1'$, $n = 1$ und $n = 2$ und (c) des Zustands S sind relativ zum Fermi-niveau angegeben. Für die Übersichtlichkeit wurden die Spektren alle 10° -Schritte dunkelblau markiert und auf das Maximum des betrachteten Peaks normiert. In (b) wurde dazu das Signal des ($n = 1$)-Zustands herangezogen. Dort wurde zur Verdeutlichung der einzelnen Anteile des Spektrums an dieses eine Superposition (schwarz) vier einzelner Gaußpeaks angepasst. Die durchgezogenen Linien dienen der Führung des Auges. In (d) ist die Lage der Zustände in der Oberflächenbrillouinzone der auf die (0001)-Oberfläche projizierten Volumenbandstruktur von Ruthenium nach [156] eingezeichnet. Diese ist über dem Parallelimpuls $k_{||}$ entlang der $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} -Richtung aufgetragen. Vertikale gepunktete Linien deuten den Rand der Brillouinzone der 12.5×12.5 -Untereinheit der Moiré-Überstruktur an. (e) zeigt eine farblich invertierte Darstellung einer LEED-Aufnahme bei einer Elektronenenergie von $E = 145.4$ eV. Zur Orientierung ist die Oberflächen-Brillouinzone mit den ausgezeichneten Punkten $\bar{\Gamma}$, \bar{M} und \bar{K} eingezeichnet. Der Schnittpunkt der Einfallsebene des Laserlichts mit der Oberfläche ist durch eine gestrichelte Linie dargestellt.

sind die Spektren alle 10° -Schritte farblich abgesetzt. Die eingezeichneten durchgezogenen Linien dienen der Führung des Auges. Man erkennt deutlich, dass sich alle drei Zustände mit steigendem Emissionswinkel θ zu höheren Energien verschieben, also eine merklich konvexe Dispersion aufweisen. Während das Signal des ($n = 1$)-Zustands für $\theta > 10^\circ$ undeutlicher wird, ist die Peakform des ($n = 2$)-Zustands durch einen Signalarückgang des Peaks S dort wesentlich klarer zu erkennen. Als Besonderheit fällt

in diesem Winkelbereich auf, dass die Dispersion aller drei Zustände oberhalb von etwa $\theta > 10^\circ$ ein markantes Abknicken zeigen. Bei höheren Emissionswinkeln besitzt der Verlauf dann wiederum eine konvexe Krümmung.

Diese Erkenntnis gewinnt an Klarheit, wenn man den Peakpositionen der Zustände nach Gleichung 2.31 ihren Parallelimpuls zuordnet und sie entsprechend ihrer Zwischenzustandsenergie relativ zum Ferminiveau in die Oberflächenbrillouinzone einträgt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.6 (d) dargestellt und mit der projizierte Bandstruktur der Ru(0001)-Oberfläche nach [156] in $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} -Richtung hinterlegt. Die Oberflächenbrillouinzone der 12.5×12.5 -Untereinheit der Moiré-Überstruktur ist aufgrund der Ausdehnung der zugehörigen Einheitszelle relativ klein. Ihr Rand liegt entsprechend der Gitterkonstante von $a_g = 2.49 \text{ \AA}$ am \bar{K} -Punkt bei nur $k_{\parallel, \text{moiré}} = 0.135 \text{ \AA}^{-1}$, was durch die vertikale gepunktet Linie angedeutet ist. Anhand derer wird deutlich, dass das Abknicken der Dispersion der Bildpotentialzustände sehr genau am Rand der Moiré-Brillouinzone ($\text{BZ}_{\text{moiré}}$) geschieht. Ein weiteres Abknicken ist bei $2k_{\parallel, \text{moiré}}$ zu erkennen. Dies weist auf einen bedeutenden Einfluss der lateralen Korrugation der Graphenschicht hin. Innerhalb der Moiré-Brillouinzone zeichnet sich die Dispersion aber durch eine parabolischen Verlauf eines Elektrons aus, welches sich nahezu frei entlang der Oberfläche bewegen kann. Zur Bestimmung der effektive Massen $m_{\text{eff}} \times m_e$ der Zustände wurde den parabolische Bereichen ($-0.06 \leq k_{\parallel} \leq 0.12 \text{ \AA}^{-1}$) eine Funktion nach Gleichung 2.35 angepasst. Mit $m_{\text{eff},1'} = 2.1 \pm 0.8$ weicht hierbei die effektive Masse des ($n = 1'$)-Zustands gegenüber den anderen Bildpotentialzuständen mit $m_{\text{eff},1} = 0.8 \pm 0.3$ und $m_{\text{eff},2} = 1.2 \pm 0.6$ deutlich von der freien Elektronenmasse m_e ab.

Der Zustand S zeichnet sich durch ein vergleichbares Verhalten aus. Er ist in den 2PPE-Spektren in Abbildung 5.6 (c) bis zu einem Emissionswinkel von $\theta = 18^\circ$ als deutlicher Peak zu erkennen, büßt darüber hinaus aber erheblich an Signal ein. Seine Dispersion weist eine konvexe Krümmung auf, die ebenfalls zwei Knickpunkte oberhalb $\theta = 8^\circ$ und $\theta = 18^\circ$ besitzt. Die Auftragung der Dispersion in der Oberflächenbrillouinzone legt dar, dass die Änderung der Krümmung ebenfalls mit dem Zonenrand der 12.5×12.5 -Untereinheit der Moiré-Überstruktur zusammenfällt, wobei dieser Effekt bei $2k_{\text{moiré}}$ sehr stark ausgeprägt ist. Aus dem parabolischen Teil der Dispersion lässt für diesen Zustand ein effektiver Massefaktor von $m_{\text{eff},S} = 1.0 \pm 0.2$ finden, der damit der eines freien Elektrons entspricht.

Bei der Untersuchung des Zustands S' muss beachtet werden, dass dessen Endzustandspeak über dem des Zustands S durch Emission mittels blauer Laserpulse liegt, was den genauen Verlauf der Peakposition beeinflussen kann. Dennoch ist dieser aufgrund des guten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses sehr genau aus den 2PPE-Spektren in Abbildung 5.6 (a) zu extrahieren. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Zuständen weist er über einen weiten Winkelbereich eine parabolische Dispersion auf, die am Rand der Brillouinzone der Überstruktur nur sehr gering beeinflusst wird. Dafür verläuft das Abknicken dieses Bandes bei $\theta = 20^\circ$ zum einen sehr abrupt und

fällt zum anderen nicht mit $2k_{\text{moiré}}$ zusammen. Seine effektiver Massefaktor kann zu $m_{\text{eff},S'} = 0.9 \pm 0.2$ bestimmt werden und ist im Rahmen des Fehlers mit des Zustands S identisch, weshalb dessen Einfluss auf die Peakposition des Zustands S' im 2PPE-Spektrum vernachlässigbar ist.

Der Vollständigkeit halber soll noch erwähnt werden, dass der am rechten Rand der Abbildung 5.6 (a) gezeigte d-Peak über den größten Teil des Winkelbereichs eine vollkommen flache Dispersion aufweist, die sich ab etwa $k_{\parallel} = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ leicht konkav fortsetzt.

Die Ergebnisse der effektiven Massen der untersuchten Oberflächenzustände aus den winkelaufgelösten 2PPE-Messungen sind nochmals in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tab. 5.3: Experimentell ermittelte effektive Massen $m_{\text{eff}} \times m_e$ der Bildpotential- und Grenzflächenzustände von Graphen/Ru(0001).

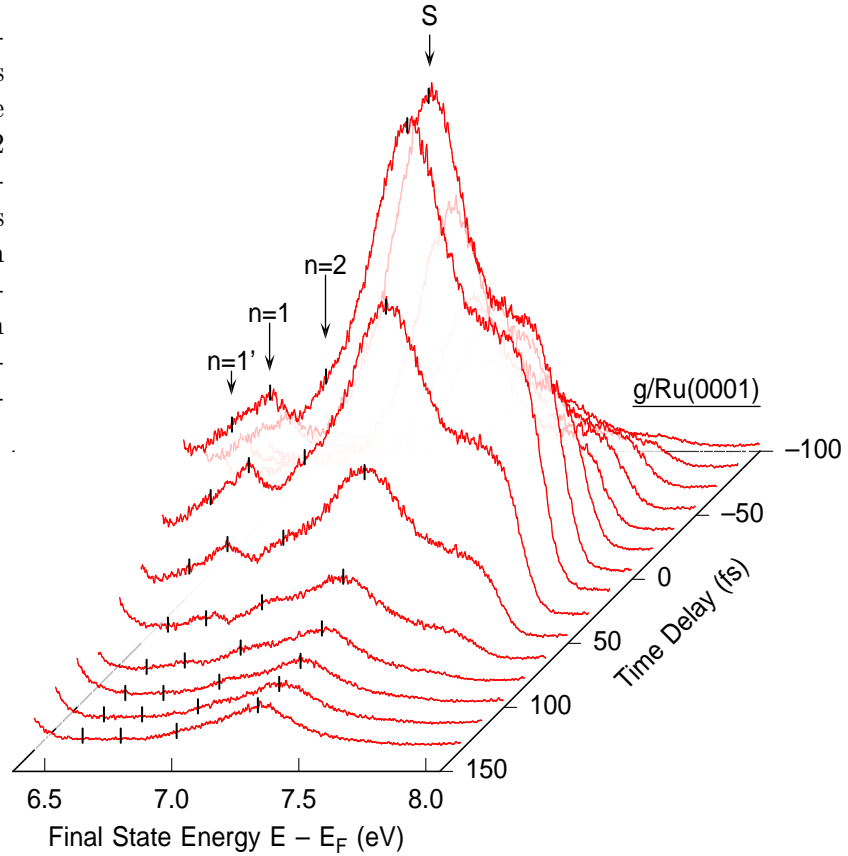
	S'	S	$n = 1'$	$n = 1$	$n = 2$
m_{eff}	0.9 ± 0.2	1.0 ± 0.2	2.1 ± 0.8	0.8 ± 0.3	1.2 ± 0.6

Die Fehlerbalken der einzelnen Datenpunkte in Abbildung 5.6 (d) repräsentieren die Genauigkeit, mit der die Peakposionen der einzelnen Zustände bestimmt werden können. Sie sind bei weniger intensiven Peaks wie dem des $(n = 2)$ -Zustands und des Zustands S für große θ besonders groß. Ebenso geht die mögliche Beeinflussung des Zustands S' durch das Signal des Zustands S in eine etwas pessimistischere Abschätzung der Genauigkeit ein. Die Fehler der effektiven Massen wurden aus Anpassungsfunktion mit minimaler und maximaler Steigung ermittelt, die die Datensätze noch zufriedenstellend wiedergeben können.

5.4 Lebensdauern

In den jüngsten Veröffentlichungen der Ergebnisse von STS-Experimenten [42, 43] wurden grundlegende Erkenntnisse über die Existenz von Oberflächenzuständen am System einer Graphenmonolage auf der Ru(0001)-Oberfläche an den Tag gelegt. Allerdings konnten dabei keinerlei Rückschlüsse auf die Dynamik der Elektronen in diesen Zuständen gezogen werden. Die Veröffentlichung der Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit [242] stellt damit die erste detaillierte Untersuchung der Elektronendynamik an der Oberfläche von Graphen/Ru(0001) dar. Diese konnte durch den Einsatz der zeitaufgelösten Zweiphotonen-Photoemission gezielt für die spektroskopisch ermittelten Zustände $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone separat untersucht werden. Dabei zeigt sich die Stärke dieser Methode gerade in der bichromatischen (zweifarbigen) Variante darin, dass sie neben dem Zerfall der Population eines normalerweise unbesetzten Zwischenzustands über die Asymmetrie der zeitabhängigen 2PPE-Spektren

Abb. 5.7: Zeitliche Entwicklung des 2PPE-Signals der Bildpotentialzustände $n = 1'$, $n = 1$ und $n = 2$ sowie des Grenzflächenzustands S bei Variation der Verzögerung Δt zwischen Anregung in und Emission aus diesen Zuständen in Vakuum. Die Peakpositionen sind jeweils durch kleine Striche gekennzeichnet.



Aufschluss auf die Art der Anregung und der Abfrage geben. Diese Informationen können, wie auch im vorliegenden Experiment, unterstützend zur Zuordnung der Peaks im 2PPE-Spektrum zu den zugrunde liegenden Zwischenzuständen herangezogen werden.

Dazu soll, bevor im Folgenden auf die genaue quantitative Auswertung der Lebensdauern am eingegangen wird, anhand von Abbildung 5.7 ein kurzer Überblick über die zeitliche Entwicklung der 2PPE-Spektren gegeben werden. Abgebildet ist der Bereich der Endzustandsenergie $E - E_F$, in dem die Peaks der Bildpotentialzustände $n = 1'$, 1 und 2 und des Grenzflächenzustands S liegen. Zwischen den einzelnen Spektren wurde die zeitliche Verzögerung der blauen gegenüber der UV-Laserimpulse von $\Delta t = -100$ bis 133 fs in Schritten von $\Delta t = 17$ fs variiert. Man erkennt, dass das 2PPE-Signal des ($n = 1'$)-Zustands mit größer werdender Verzögerung nach dem Erreichen des Maximums sehr rasch abklingt. Der ($n = 1$)-Zustand ist dagegen noch bei größeren Verzögerungen sichtbar, was auf eine höhere Lebensdauer τ hindeutet und mit der Emission durch blaues Laserlicht im Einklang steht. Der Peak des ($n = 2$)-Zustands tritt sogar bei einer Verzögerung von $\Delta t = 67$ fs erst deutlich in Erscheinung, da hier das Signal des Zustands S bereits stark abgefallen ist. Dessen Signal fällt zu negativen Verzögerungen langsamer ab als zu positiven, was in dieser Auftragung teilweise verdeckt wird. Dies bestätigt, dass er mit UV-Laserimpulse ausgelesen wird.

Das endliche Signal, welches noch bei $\Delta t = 133$ fs zu sehen ist, kann keiner Lebensdauer zugeschrieben werden, sondern kommt durch weniger starke Populierung des Zustands mit UV-Laserimpulsen zustande.

Für die quantitative Auswertung der Lebensdauern τ der Zustände ist die Kenntnis der Länge τ_{CC} der Kreuzkorrelation der beiden Laserimpulse notwendig. Der einzige spektrale Bestandteil bei etwa $E - E_F = 7.65$ eV, der diese als nichtresonanten Zweiphotonen-Übergang aus den oberen d-Zuständen mittels einem blauen und einem UV-Laserimpuls liefert, ist durch den Signalabfall des relativ breiten Zustands S überlagert und führt deshalb nur zu einem recht unzuverlässigem Ergebnis. Aus diesem Grund wurde zunächst für den kurzlebigsten Bildpotentialzustand $n = 1'$ angenommen, dass er sich nur unwesentlich von $\tau_1 = 11$ fs der sauberen Ru(0001)-Oberfläche [128, 144] unterscheidet. Anhand von dessen zeitabhängigem Signalverlauf wurde durch Anpassung des Ratengleichungsmodells aus Abschnitt 2.2.2 an die Daten die Kreuzkorrelation der Laserimpulse von typischerweise $\tau_{CC} = 82$ fs ermittelt. Setzt man für die blauen Laserimpulse eine typische Länge von $\tau_{\text{blue}} = 50$ fs an, so erhält man damit für die UV-Laserimpulse eine Länge von $\tau_{UV} = 65$ fs. Zur Überprüfung können die exponentiellen Signalabfälle der eher langlebigen Zustände S' und $n = 2$ einfach durch lineare Anpassung in halblogarithmischer Darstellung extrahiert werden. Die Ergebnisse stimmen exakt mit den im Folgenden vorgestellten Resultaten des Ratengleichungsmodells überein, was die korrekte Bestimmung der Kreuzkorrelation beider Laserimpulse bestätigt.

In Abbildung 5.8 (a) sind die Abhängigkeiten des 2PPE-Signals der Bildpotentialzustände $n = 1'$, 1 und 2 und in (b) des Grenzflächenzustands S bzw. der Grenzflächenresonanz S' von der zeitlichen Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls aufgetragen. Dazu wurde die kinetische Energie des Elektronenanalysators auf den fixen Wert des Peakmaximums im 2PPE-Spektrum eingestellt und der Schrittmotor, der die Verzögerung Δt kontrolliert, sukzessive in 3 fs-Schritten durchgeführt. Es wurden durchgehend Elektronen in normaler Emission mittels p-polarisiertem Laserlicht betrachtet. Die Wellenlängen und mittleren Leistungen entsprachen den typischen Werten aus Abschnitt 5.2. In den Teilabbildungen sind die Abszissen so gewählt, dass sich positive Verzögerung immer auf den verantwortlichen Abfrageimpuls gegenüber dem Anregeimpuls beziehen. Obwohl die untere Grenze der absoluten Zeitauflösung des Experiments ≥ 5 fs beträgt, lassen sich dennoch sehr kleine relative Unterschiede der Lebensdauer unterscheiden, da die Kreuzkorrelation der Anrege- und Abfrageimpulses bei allen Spektren die selbe war.

So bestätigt sich durch Anpassung des Ratengleichungsmodells an die Daten, dass die Lebensdauer des ($n = 1$)-Zustands mit $\tau_1 = 16 \pm 5$ ein wenig länger ist, als die des ($n = 1'$)-Zustands mit $\tau_1 = 11 \pm 8$. Der Unterschied ist auch anhand der relativen Verschiebung der Signalsmaxima gegen das der Kreuzkorrelationskurve (gestrichelte Linie) zu höheren Verzögerungen hin erkennbar. Der zweite Bildpotentialzustand $n = 2$ liegt nur als schwacher Peak auf der Flanke des wesentlich intensiveren Peaks der

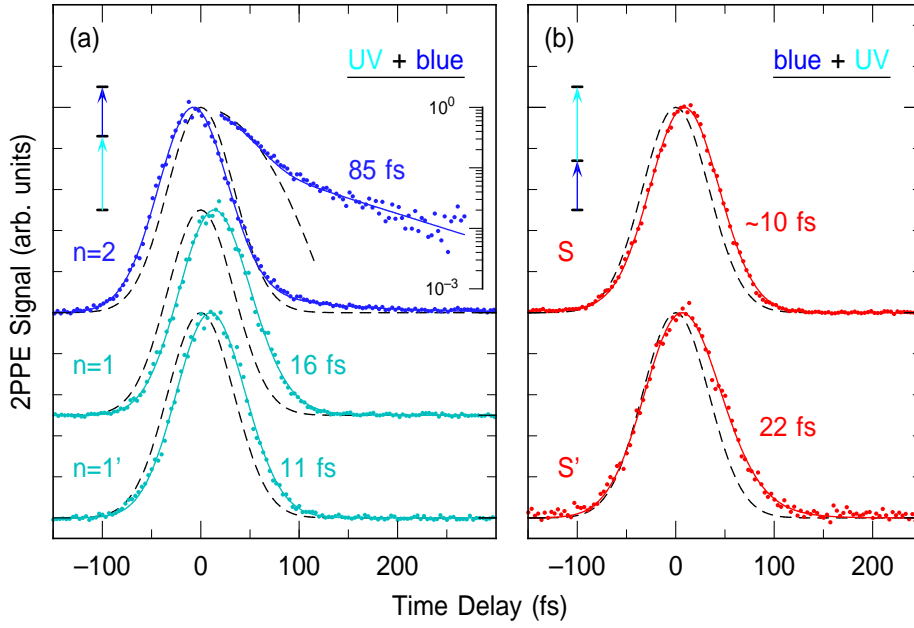


Abb. 5.8: 2PPE-Signal gemessen an den energetischen Peak-Positionen der Bildpotenzialzustände $n = 1'$, 1 und 2 und des Grenzflächenzustands S bzw. der Grenzflächenresonanz S' in Abhängigkeit der Zeitverzögerung zwischen UV-Anrege- und blauem Abfrageimpuls (a) bzw. in umgekehrter zeitlicher Reihenfolge (b). Die durchgezogenen Linien stellen eine Anpassung an ein Ratengleichungsmodell dar, welches die Zeitabhängigkeit der Population der Zustände beschreibt. Die Kreuzkorrelation der Laserimpulse ist jeweils als gestrichelte Kurve gegeben. Die zusätzliche halblogarithmische Skala des ($n = 2$)-Zustands in (a) verdeutlicht die zwei Komponenten des Zerfall seines Signals.

Grenzflächenzustands S . Folglich tragen zum zeitlichen Verlauf seines 2PPE-Signals zwei Komponenten bei. Der kurzlebige Anteil entstammt aus der Emission von Elektronen aus dem Zustand S mittels UV-Laserimpulse, der zuvor mit blauen Laserimpulsen bevölkert wird. Sie dominiert wegen des wesentlich intensiveren Signals die Verschiebung des Signalmaximums gegenüber dem Zeitnullpunkt hinzu $\Delta t < 0$ fs. Die langlebigere Komponente ist im Einsatz in Abbildung 5.8 (a) in halblogarithmischer Darstellung hervorgehoben. Sie wird genau umgekehrt bevölkert und ausgelesen und kann deshalb dem ($n = 2$)-Zustand zugeordnet werden. Dieser besitzt eine recht lange Lebensdauer von $\tau_2 = 85 \pm 13$ fs. Die Lebensdauer des Zustands S lässt sich getrennt davon aus dem Peak im 2PPE-Spektrum ermitteln, der durch UV-Emission auftritt und ist mit etwa 10 ± 12 sehr kurz. Dieser Zustand kann aber auch zu einem gewissen Anteil mit UV-Laserimpulsen besetzt und mit blauen Laserimpulsen ausgelesen werden. Darum besitzt der Peaks (S' , S) auch zwei Zerfallskomponenten von etwa der selben Intensität. Die zweite Komponente, die von der UV-Emission der Grenzflächenresonanz S' herrührt, zeigt eine Lebensdauer, die mit $\tau_{S'} = 22 \pm 5$ etwa doppelt so lang ist wie die des Grenzflächenzustands S . Durch die unterschiedliche

Reihenfolge der Anregung und der Abfrage beider Zustände kompensieren sich die Verschiebungen des Signalmaximums teilweise, sodass es erwartungsgemäß bei leicht positiven Verzögerungen liegt.

Tabelle 5.4 bietet abschließend einen Überblick über die experimentell ermittelten Lebensdauern τ der Bildpotentialzustände $n = 1'$, 1 und 2 und des Grenzflächenzustands S bzw. der Grenzflächenresonanz S' .

Tab. 5.4: Zusammenfassung der experimentell ermittelten Lebensdauern τ der Bildpotential- und Grenzflächenzustände von Graphen/Ru(0001).

	S'	S	$n = 1'$	$n = 1$	$n = 2$
τ (fs)	22 ± 5	10 ± 12	11 ± 8	16 ± 5	85 ± 13

Die Fehler der Lebensdauern τ wurden jeweils aus der Anpassung des Raten-gleichungsmodells an die Daten ermittelt, bei der die Ergebnisse als Parameter fest vorgegeben wurden. Die Lebensdauern wurden dann künstlich auf maximale bzw. minimale Werte verändert, sodass die Anpassung den Datensatz noch zufriedenstellend beschreiben kann.

5.5 Diskussion der Ergebnisse

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die elektronischen Zustände an der Ober- und der Grenzfläche von Graphen/Ru(0001) mittels Zweiphotonen-Photoemission spektroskopisch ermittelt, und ihnen konnte jeweils eine energetische Position in Relation zum Fermi-niveau zugeordnet werden. Nun gilt es, diese anhand ihrer weiteren, experimentell gewonnenen, Eigenschaften wie der effektiven Masse und der Lebensdauer mit ihrer lateralen Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den verschiedenen Arealen der Moiré-Überstruktur der Graphenschicht auf Ru(0001) in Verbindung zu bringen.

Dazu werden im folgenden Abschnitt zunächst die Grenzflächenzustände diskutiert und mit anderen metall-organischen Adsorbatsystemen verglichen. Danach wird dann genauer auf die Bildpotentialzustände eingegangen. Im Anschluss daran werden diese durch eine Beschreibung des Systems Graphen/Ru(0001) anhand eines speziell entwickelten eindimensionalen Modellpotentials theoretisch modelliert. Abschließend finden sich alle in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnissen in einer knappen Zusammenfassung wieder.

5.5.1 Grenzflächenzustände

Durch die energetische Lage des Zustands S am $\bar{\Gamma}$ -Punkt im Bereich der auf die (0001)-Oberfläche projizierten Volumenbandlücke des Rutheniums lässt sich dieser ganz klar von Volumenzuständen unterscheiden und als Ober- bzw. Grenzflächenzustand interpretieren. Er liegt bei einer ähnlichen Energie, wie der Peak in den STS-Spektren [42, 43] bei $V \approx 3$ V, der in diesen Spektren zu einem gewissen Grad durch den Stark-Shift energetisch angehoben ist. Je nachdem, ob man ihn in Relation zur lokalen Austrittsarbeit der H- oder L-Areale betrachtet, liegt er mit $E_S - E_F = 2.58 \pm 0.03$ eV mindestens 1.42 eV unterhalb des Vakuumniveaus, was dem theoretischen Wert für die Energie $E_{1+} - E_{\text{vac}} = -1.47$ eV [169] des ersten Bildpotentialzustands $n = 1^+$ des freistehenden Graphens sehr nahe kommt. Es entspricht aber mehr als dem Doppelten der Energie $E_{1,\text{Ru}} - E_{\text{vac}} = -0.68$ eV (vgl. Abschnitt 4.1) des ersten Bildpotentialzustands $n = 1$ der sauberen Ru(0001)-Oberfläche.

Aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen Graphen und der Ru(0001)-Oberfläche erscheint es aber nicht plausibel, dass die Nähe zum Metall-Substrat keinen signifikanten Einfluss auf die Energie des ersten Bildpotentialzustands haben sollte. Dieses Argument wird von der Tatsache gestützt, dass der erste Bildpotentialzustand $n = 1$ auf Graphit (HOPG) mit einer Energie von $E_1 - E_{\text{vac}} = -0.85$ eV [243] deutlich schwächer gebunden ist, als auf freistehendem Graphen. Damit lässt sich eine Zuordnung des Zustands zu der ersten der Serie von Feldemissionsresonanzen bzw. des ersten Bildpotentialzustands, wie sie von Zhang *et al.* vorgeschlagen wurde [43, 194], mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen. Ein viel schlüssigeres Bild ergibt sich durch die Interpretation von Borca *et al.*, es handele sich um die modifizierte Oberflächenresonanz der Ru(0001)-Oberfläche [42, 195]. Diese würde durch die starke Wechselwirkung zwischen der Graphenschicht und der Metalloberfläche in den L-Arealen einer erheblichen energetischen Anhebung unterliegen und dabei teilweise mit dem ersten Bildpotentialzustand hybridisieren. Jüngste Ergebnisse von Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie können ebenfalls einen elektronischen Zustand bei $E - E_F = 2.85$ eV vorhersagen, der in L-Arealen auftritt und noch eine gewisse Zustandsdichte oberhalb der Graphenschicht besitzt [161].

Diese Interpretation steht im Einklang mit der beobachteten energetischen Anhebung des Shockley-Oberflächenzustands der Ag(111)- und Cu(111)-Oberfläche durch Edelgasadsorbate [100, 244] und insbesondere mit der Ausbildung von Shockley-artigen Grenzflächenzuständen zwischen der Silberoberfläche und Monolagen von polyzyklische organischen Adsorbatmolekülen. Diese Moleküle ähneln aufgrund ihrer Kohlenstoffringstruktur mit konjugiertem π -Elektronensystem bei voller Bedeckung in gewissen Maß einer Graphenbedeckung. Aktuelle Ergebnisse unserer Arbeitsgruppe zeigen, dass der Shockley-Zustand der Ag(111)-Oberfläche, der dort am $\bar{\Gamma}$ -Punkt 0.06 eV unterhalb des Fermi-niveaus liegt, durch Aufbringen einer geordneten Monolage PTCDA (*Perylen-Tetracarbonsäure-Dianhydrid*, Raumtemperatur-Phase) um

0.66 eV angehoben wird und in einen unbesetzten metall-organischen Grenzflächenzustand übergeht [87, 89, 245]. Der Bindungsabstand zwischen Metalloberfläche und dem Kohlenstoffgitter wird dort nach Referenz [246] als Ergebnis aus NIXSW-Messungen (*Normal Incidence X-Ray Standing Wave*) mit $d_{m-C} = 2.86 \text{ \AA}$ angegeben. Entsprechende Befunde ergeben sich für Monolagen von NTCDA (*Naphthalen-Tetracarbonsäure-Dianhydrid*) und PFP (*Perfluoro-Pentacen*) auf Ag(111) [89, 245, 247]. Bei diesen wird der Shockley-Zustand bei den dort angegebenen Bindungsabständen von $d_{m-C} = 3.00 \text{ \AA}$ ([248], NIXSW) bzw. $d_{m-C} = 3.16 \text{ \AA}$ ([249], XSW) um $\Delta E = 0.44$ bzw. 0.27 eV angehoben. Letzterer Wert basiert auf einer Berechnung mittels Dichtefunktionaltheorie-Formalismus, da er sich experimentell nur relativ schwer bestimmen lässt. Ein dem System Graphen/Ru(0001) vergleichbaren Fall findet man bei einer Monolage PTCDA/Ag(100), da der Shockley-Zustand bei $E - E_F = 1.3 \text{ eV}$ [250] auf der sauberen Ag(100)-Oberfläche mit dem unbesetzten Teil des Valenzbandes entartet ist und damit eine Shockley-Resonanz darstellt. Dieser wird durch den geringeren Bindungsabstand von $d_{m-C} = 2.66 \text{ \AA}$ ([251], XSW) zwischen der Silberoberfläche und dem PFP um beachtliche 0.95 eV abgehoben. Abbildung 5.9 stellt eine Zusammenfassung dieser Werte dar.

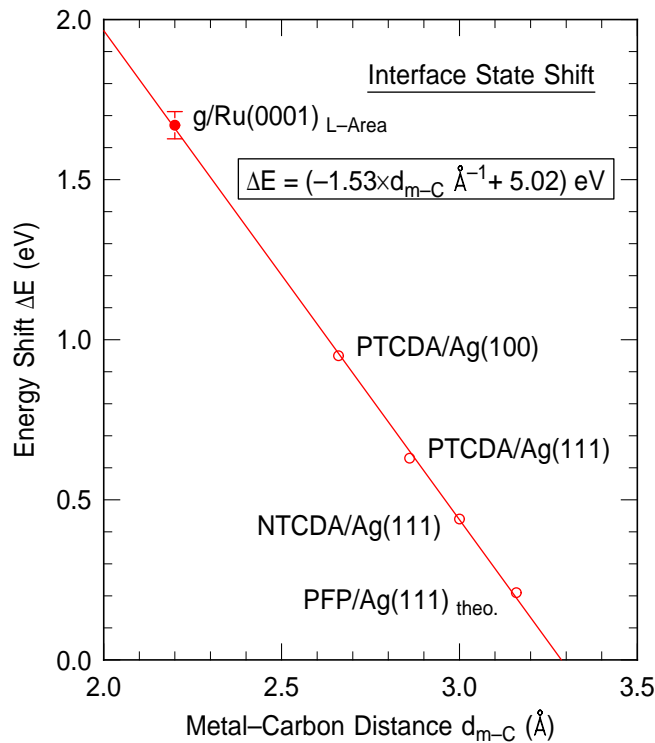


Abb. 5.9: Vergleich der energetischen Anhebung ΔE der intrinsischen Oberflächenzustände verschiedener Metalle beim Übergang zu den Grenzflächenzuständen durch Adsorption von Graphen und Monolagen weiterer polyzyklischer organischer Moleküle: experimentelle Ergebnisse von Graphen/Ru(0001) in den L-Arealen, PTCDA und NTCDA auf Ag(111) [89, 245] und PTCDA/Ag(111) [247, 252] bzw. theoretischer Wert für PFP/Ag(111) [247]. Diese sind über den dort angegebenen Bindungsabständen d_{m-C} zwischen Metall und dem Kohlenstoffgitter aufgetragen.

Man erkennt, dass die energetischen Anhebungen ΔE bemerkenswert gut einem linearen Trend mit einem Proportionalitätsfaktor von -1.53 eV/\AA folgen. Es ist auch ersichtlich, dass ab $d_{m-C} \approx 3.3 \text{ \AA}$ keine Anhebung mehr zu erwarten ist, weshalb der Zustand S' bei Graphen/Ru(0001) in den H-Arealen mit $d_{\text{Ru-g,H}} = 3.7 \text{ \AA}$ energetisch bei demselben Wert liegen sollte, wie auf der sauberen Ru(0001)-Oberfläche. Deshalb

kann man ihn als Referenz für die energetische Anhebung des Grenzflächenzustands S in den L-Arealen heranziehen. Diese beträgt 1.67 ± 0.07 eV bei einem Bindungsabstand von $d_{\text{Ru-g,L}} = 2.2$ Å und fügt sich sehr gut in den Trend der anderen Systeme ein. Damit scheint die von Marks *et al.* für PTCDA und NTCDA auf Ag(111) gefundene starke Abhängigkeit der Energie der Grenzflächenzustände vom Bindungsabstand für einfache Kohlenstoffringstrukturen einen noch allgemein gütigeren Charakter zu besitzen, obwohl sie durch die Vernachlässigung der Details der elektronischen Struktur der Systeme sicherlich eine recht grobe Vereinfachung darstellt.

Die Lebensdauer des Grenzflächenzustands S ist mit $\tau_S = 10 \pm 12$ fs relativ kurz und der des $(n = 1')$ -Zustands ähnlich. In erster Näherung spielt hierbei als wesentlicher Einfluss auf die Zerfallsrate zum einen der Überlapp der Wellenfunktion mit dem Metallfestkörper und zum anderen der Phasenraum für die Anregung von Elektron-Loch-Paaren [1] eine entscheidende Rolle. Da letzterer mit dem Abstand zum Fermi-niveau ansteigt, muss der energetisch tiefer liegende Grenzflächenzustand S einen entsprechend größeren Volumenüberlapp als der $(n = 1')$ -Zustand besitzen. Dies ist charakteristisch für einen kristallinduzierten Zustand im Vergleich zu einem Bildpotentialzustand, wie es sich am Beispiel des Shockley-Zustands der Cu(111)-Oberfläche in Abbildung 2.7 erkennen lässt. Die tendenziell sehr kurze Lebensdauer ist sicher auch durch die hohe Zustandsdichte der Ru 4d-Bänder im Bereich des Fermi-niveaus bedingt [253]. Es ist deshalb unwahrscheinlich, dass Zerfallskanäle in das Graphen eine relevante Rolle spielen.

Die parabolische Dispersion mit einem effektiven Massefaktor von $m_{\text{eff,S}} = 1.0 \pm 0.2$ zeigt, dass sich eine Elektron im Zustand S in gewissen Grenzen innerhalb der Moiré-Brillouinzone wie ein frei entlang der Oberfläche bewegliches Elektron verhält. Darüber entsteht durch Reflexion der Wellenfunktion am Zonenrand eine Rückfaltung des Bandes [254], die ganz klar den starken Einfluss durch die Höhenmodulation der Graphenschicht offenbart.

Wegen dem ähnlichen parabolischen Verlauf des Bandes der Grenzflächenresonanz S' bei einer Energie von $E_{S'} - E_F = 0.91 \pm 0.06$ eV mit einem effektiven Massefaktor von $m_{\text{eff,S}} = 0.9 \pm 0.2$ liegt es wie eingangs vermutet nahe, deren Ursprung derselben Oberflächenresonanz der sauberen Ru(0001)-Oberfläche zuzuordnen, aus dem der Grenzflächenzustand S entstammt. Allerdings tritt diese eher in den H-Arealen auf, in denen die schwächer Wechselwirkung der Graphenschicht mit dem Metallsubstrat nur eine verschwindende energetische Anhebung verursachen sollte, was anhand der Abhängigkeit $\Delta E(d_{\text{m-C}})$ in Abbildung 5.9 deutlich wird. Als Hinweis darauf ist auch der geringere Einfluss der Moiré-Brillouinzone auf die Dispersion und die etwas kleinere effektive Masse zu sehen, was bedeutet, dass die Grenzflächenresonanz S' etwas stärker delokalisiert ist als der Grenzflächenzustand S und somit vom Charakter her eher der intrinsischen Oberflächenresonanz der Ru(0001)-Oberfläche entspricht. Der geringere Einfluss der Graphenschicht ist auch daran zu erkennen, dass das Abknicken des

S' -Bandes nicht eindeutig mit den Grenzen der Moiré-Brillouinzone zusammenfällt. Die genaue Ursache hierfür konnte aber im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht eindeutig geklärt werden.

Das Phasenraumargument für die Lebensdauer stimmt sehr gut mit dem experimentellen Befund von $\tau_{S'} = 22 \pm 5$ fs überein. Durch den geringeren Abstand zum Fermi-niveau ist diese mehr als doppelt so lang als beim Grenzflächenzustand S .

Dies kann anhand der Formel nach Quinn und Ferrell aus Gleichung 2.24 abgeschätzt werden. Allerdings ist dieses strenggenommen nur für das Modell eines freien Elektronengases gültig, was auf Ruthenium als 4d-Übergangsmetall sicherlich nicht gut zutrifft. Anhand der Größe der Einheitszelle von Ruthenium erhält man für ein Valenzelektron einen Wigner-Seitz-Radius von $r_s = 2.7953$. Unter Berücksichtigung der energetischen Position relativ zum Fermi-niveau ergibt sich ein theoretischer Wert von $\tau_{S',\text{theo}} = 24$ fs. Dieser stimmt trotz der genannten Einschränkungen des Modells recht gut mit dem experimentellen Ergebnis überein. Die theoretische Lebensdauer des Zustands S von $\tau_{S,\text{theo}} = 3$ fs unterschätzt den experimentellen Wert um den Faktor drei. Dies zeigt, dass der Zustand S im Gegensatz zu S' eine geringeren Volumenüberlapp seiner Wellenfunktion besitzen muss, was in Übereinstimmung mit einer Hybridisierung mit dem ersten Bildpotentialzustand steht, die einen größeren Teil der Wahrscheinlichkeitsdichte oberhalb der Graphenschicht mit sich bringen sollte. Der hohe Volumenüberlapp der Grenzflächenresonanz S' ist deshalb auch eine Erklärung dafür, dass diese in den STS-Messungen nicht erkennbar ist, da sie hauptsächlich unterhalb der Graphenschicht verborgen ist und deshalb nur einen verschwinden Überlapp ihrer Wellenfunktion mit der STM-Spitze aufweist.

5.5.2 Bildpotentialzustände

Es zeigt sich, dass die drei experimentell ermittelten Bildpotentialzustände nicht sinnvoll durch eine gemeinsame Rydberg-artige Serie nach Gleichung 2.5 beschrieben werden können. Wie in Abschnitt 2.4.3 erläutert wurde, treten aufgrund der nicht vorhandenen Spiegelsymmetrie des halbbunendlichen Systems von Graphen/Ru(0001) keine zwei separaten Serien von symmetrischen und antisymmetrischen Bildpotentialzuständen auf. Darum liegt es nahe, die ersten beiden Zustände $n = 1'$ und $n = 1$ den unterschiedlichen Arealen der Moiré-Überstruktur zuzuordnen. Der nächst höhere Zustand wird dann mit $n = 2$ bezeichnet.

Die Ergebnisse der STS-Messungen von Borca *et al.* und Zhang *et al.* haben gemeinsam, dass die höheren Bildpotentialzustände $n = 2, 3, 4, \dots$ in ihrer energetischen Lage der lokalen Austrittsarbeit der verschiedenen Areale folgen. Da das Referenzniveau der Bildpotentialzustände das Vakuumniveau ist, würde eine analoge Zuordnung des ($n = 1'$)-Zustands zu den L-Arealen ($\Phi_{\text{g/Ru}(0001),\text{L}} = 4.00$ eV) und des ($n = 1$)-Zustands zu den H-Arealen ($\Phi_{\text{g/Ru}(0001),\text{H}} = 4.24$ eV) zu ähnlichen Energien von $E_{1'} - E_{\text{vac}} = -0.56$ eV und $E_1 - E_{\text{vac}} = -0.65$ eV führen. Dieses Bild ist

aber nur schwer mit den Befunden der Lebensdauern und effektiven Massen beider Zustände vereinbar. Wie in den Grundlagen dieser Arbeit in Abbildung 2.3 dargelegt ist, geht eine höhere Bindungsenergie der Bildpotentialzustände einher mit einem geringeren Abstand des Maximums der Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(z)|^2$ des Elektrons zur Metalloberfläche. Dort gewinnt der lokale Anteil der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung an Bedeutung, wodurch generell eine kürzere Lebensdauer zu erwarten ist. Dies widerspricht aber der leicht längeren Lebensdauer des $(n = 1)$ -Zustands gegenüber der des $(n = 1')$ -Zustands.

Diese Überlegung wird mit dem experimentellen Ergebnis vereinbar, wenn man die Zuordnung der ersten Bildpotentialzustände zu den verschiedenen Arealen genau umgekehrt wählt. Damit besitzt der $(n = 1')$ -Zustand in H-Arealen eine Energie von $E_{1'} - E_{\text{vac}} = -0.80$ eV, weshalb er dort etwas stärker gebunden ist, als auf der sauberen Ru(0001)-Oberfläche wo er bei einer Energie von $E_{1,\text{Ru}} - E_{\text{vac}} = -0.68$ eV liegt. Der $(n = 1)$ -Zustand in den L-Arealen ist demgegenüber mit einer Energie von $E_1 - E_{\text{F}} = -0.41$ eV etwas schwächer gebunden. Dieses Resultat ist mit aktuellen 2PPE-Messungen an dem System Graphen/Ir(111) kompatibel [225]. Aufgrund einer nur geringen Wechselwirkung zwischen der Graphenschicht und dem Iridiumsubstrat mit einem Bindungsabstand von $d_{\text{Ir-g}} = 3.4$ Å [178] und einer nur schwachen Korrugation von $d_{\text{H-L}} = 0.35$ Å [255] entspricht dies etwa den H-Arealen von Graphen/Ru(0001). Dort ist im Gegensatz zu Graphen/Ru(0001) nur eine einzelne Serie der Bildpotentialzustände zu verzeichnen, die ebenfalls inmitten der projizierten Bandstruktur des Metallsubstrats liegt. Die Energie $E_{1,\text{g/Ir}} - E_{\text{vac}} = -0.83$ eV [225] stimmt erstaunlich gut mit der des $(n = 1')$ -Zustands aus dieser Arbeit überein.

Die Lebensdauer des $(n = 1')$ -Zustands ist mit $\tau_{1'} = 11 \pm 8$ fs wegen des effizienten Zerfalls aufgrund der hohen Zustandsdichte der Ru 4d-Bänder im Vergleich zu Cu(100) [23] mit einer ähnlichen Volumenbandlücke genauso kurz wie auf der sauberen Ru(0001)-Oberfläche. Diese Beobachtung konnte auch für die Bildpotentialzustände an Graphen/Ir(111) gemacht werden [225]. Es zeigt, dass der $(n = 1')$ -Zustand in den H-Arealen eine nicht unerhebliche Wahrscheinlichkeitsdichte nahe der Metalloberfläche haben muss. Die längere Lebensdauer des $(n = 1)$ -Zustands von $\tau_1 = 16 \pm 5$ fs in Kombination mit der geringeren Bindungsenergie deuten darauf hin, dass dieser in den L-Arealen eine wesentlich geringere Wahrscheinlichkeitsdichte unterhalb der Graphenschicht nahe der Metalloberfläche aufweisen muss.

Der zunächst erstaunliche Befund, dass sich die Entfernung der Wahrscheinlichkeitsdichte von der Metalloberfläche entgegengesetzt dem Graphen-Ruthenium-Abstand verhält, wird verständlich, wenn man die Quantentopfcharakter des Systems senkrecht zur Oberfläche berücksichtigt. Durch den geringen Abstand in den L-Arealen von $d_{\text{Ru-g,L}} = 2.2$ Å wird die Wahrscheinlichkeitsdichte zwischen der Graphenschicht und der Metalloberfläche „herausgedrückt“. Bei einem genügend großen Abstand in den H-Arealen kann die Wahrscheinlichkeitsdichte dort ein lokales Maximum ausbilden. Anhand der Ergebnisse der Modellierung der Bildpotentialzustände an freiste-

hendem Graphen aus Abbildung 2.14 ist erkennbar, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte des ersten symmetrischen Bildpotentialzustands $n = 1^+$ gerade bei 2 Å ihr Maximum besitzt, sodass sich in den H-Arealen mit einem Graphen-Ruthenium-Abstand von $d_{\text{Ru-g,H}} = 3.7$ Å ein größerer Anteil der Wahrscheinlichkeitsdichte des ($n = 1'$)-Zustands unterhalb der Graphenschicht befinden kann. Ein ähnlicher Effekt führt bei den Xenon- und Krypton-Schichten auf Metalloberflächen zu einer oszillatorischen Abhängigkeit der Lebensdauern und der Energien der Bildpotentialzustände von der Adsorbatschichtdicke [256, 257].

In Übereinstimmung mit dieser Interpretation stehen auch die Ergebnisse der winkelaufgelösten Messungen der beiden ersten Bildpotentialzustände. Durch den erhöhten Anteil der Wahrscheinlichkeitsdichte des ($n = 1'$)-Zustands unterhalb der Hügel der Graphenschicht wird seine freie Bewegung parallel zur Oberfläche merklich eingeschränkt, wodurch er in den H-Arealen stärker lokalisiert ist, als der ($n = 1$)-Zustand in den eher miteinander verbundenen Tälern. Dies spiegelt sich deutlich in seiner Dispersion $E(k_{\parallel})$ wider, die mit einem effektiven Massefaktor von $m_{\text{eff},1'} = 2.1 \pm 0.8$ eher den für eine Lokalisierung typischen flachen Verlauf [76] zeigt. Der ($n = 1$)-Zustand besitzt mit $m_{\text{eff},1} = 0.8 \pm 0.3$ im Vergleich dazu eher den Charakter eines freien Elektronenzustands. Trotzdem ist beiden Zuständen ein deutlicher Einfluss der Überstruktur gemein, der sich durch eine dem Grenzflächenzustand S vergleichbare Rückfaltung der Dispersion am Rand der Moiré-Brillouinzone äußert [254]. Dieses Verhalten wurde ebenfalls bei einer Monolage von C_{60} -Fullerenen auf der $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche beobachtet, wo die Lokalisierung des ersten Bildpotentialzustands durch eine Dipolübergitter zu einer flachen Dispersion führt [86]. Durch Adsorption einer zweiten Monolage kann die Dispersion eines freien Elektrons mit $m_{\text{eff}} \approx 3$ wiederhergestellt werden, zeigt aber ebenso wie bei Graphen/ $\text{Ru}(0001)$ eine Rückfaltung des parabolischen Verlaufs am Rand der Brillouinzone der Überstruktur.

Der Einfluss der Graphenschicht macht sich auch in den Linienbreiten der Peaks im 2PPE-Spektrum bemerkbar, die im Vergleich zu denen der Messungen an $\text{He}/\text{Cu}(111)$ eher höher ausfallen. Zum einen trägt dazu sicherlich die Streuung der Elektronen an den Grenzen der Areale bei, zum anderen führt die kontinuierliche Variation des Abstands der Graphenschicht zu einer gewissen Inhomogenität. Dies spielt für die folgenden Betrachtungen aber keine weitere Rolle.

Das Auftreten nur eines zweiten Bildpotentialzustands $n = 2$ im 2PPE-Spektrum kann durch die Ausdehnungen seiner Wellenfunktion erklärt werden. Der Abbildung 2.14 kann entnommen werden, dass die Maxima der Wahrscheinlichkeitsdichten der beiden Bildpotentialzustände $n = 2^+$ und $n = 2^-$ des freistehenden Graphens mindestens 9 Å von der Metalloberfläche entfernt sind. Die Korrugation der Graphenschicht von 1.5 Å ist demgegenüber relativ gering und stellt nur eine kleine Störung dar, weshalb der Zustand eher über die gesamte Oberfläche delokalisiert sein wird. Dieses Argument wird durch seine parabolische Dispersion mit einem effektiven Massefaktor von 1.2 ± 0.6 bekräftigt. Dennoch zeigt auch dieser Zustand eine dem ($n = 1$)-

Zustand vergleichbare Rückfaltung seines Bandes am Rand der Moiré-Brillouinzone. Seine energetische Referenz zu einer tendenziell eher globalen gemittelten Austrittsarbeit führt in den unterschiedlichen Arealen zu einem nur sehr kleinen Energieunterschied, der im 2PPE-Spektrum durch die sehr geringe Signalintensität nicht aufgelöst werden kann. Dafür spricht aber die etwas größere Breite des ($n = 2$)-Peaks im Vergleich zu den ersten Bildpotentialzuständen, die dem Resultat einer Überlagerung der Zustände aus beiden Arealen zugeschrieben werden kann. Wegen der geringeren lokalen Austrittsarbeit in den L-Arealen wird seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit dort tendenziell etwas höher sein.

Die Lebensdauer des zweiten Bildpotentialzustands $n = 2$ ist mit $\tau_2 = 85 \pm 13$ fs deutlich länger als auf der sauberen Ru(0001)-Oberfläche mit $\tau_{2,\text{Ru}} = 57$ fs [128]. Dies lässt sich, ebenso wie beim ($n = 1$)-Zustand, auf der Basis der Entkopplung der Wellenfunktion von der Metalloberfläche verstehen. Durch die große Ausdehnung der Wellenfunktion ist die Tendenz, ein lokales Maximum zwischen dem Metall und der Graphenschicht auszubilden, noch deutlich geringer als beim ersten Bildpotentialzustand in den L-Arealen, was zu einer Repulsion der Wellenfunktion von der Oberfläche führt. Dadurch sinkt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Metall und damit die Möglichkeit zum inelastischen Zerfall. Die leichte Entkopplung ist auch daran zu erkennen, dass der ($n = 2$)-Zustand mit einer Energie von $E_2 - E_{\text{vac}} = -0.18$ eV in den L-Arealen gegenüber der sauberen Ru(0001)-Oberfläche ($E_{2,\text{Ru}} - E_{\text{vac}} = -0.19$ eV [128]) etwas schwächer gebunden ist.

Nachdem die Aufklärung der elektronischen Zustände an der graphenbedeckten Ru(0001)-Oberfläche damit abgeschlossen ist, wird im Folgenden Abschnitt nun deren Modellierung durch ein eindimensionales Modellpotential vorgestellt. Als Zusammenfassung werden aber zunächst alle Ergebnisse nochmals in Tabelle 5.5 aufgeführt. Dabei ist den jeweiligen Zuständen die Zuordnung zu den verschiedenen Arealen der Moiré-Überstruktur hinzugefügt worden.

Tab. 5.5: Ergebnisse der Energien $E - E_{\text{F}}$, Lebensdauern τ , effektiven Massen m_{eff} und lateralen Positionen innerhalb der Graphen/Ru(0001) Moiré-Einheitszelle für die Bildpotentialzustände $n=1'$, 1, 2 und den Grenzflächenzustand S bzw. der Grenzflächenresonanz S' an Graphen/Ru(0001).

Zustand	$E - E_{\text{F}}$ (eV)	τ (fs)	m_{eff}	Areal
$n = 2$	3.82 ± 0.06	85 ± 13	1.2 ± 0.6	delokal.
$n = 1$	3.59 ± 0.04	16 ± 5	0.8 ± 0.3	L
$n = 1'$	3.44 ± 0.04	11 ± 8	2.1 ± 0.8	H
S	2.58 ± 0.03	10 ± 12	1.0 ± 0.2	L
S'	0.91 ± 0.06	22 ± 5	0.9 ± 0.2	H

5.5.3 Modellierung der Bildpotentialzustände an Graphen/Ru(0001)

Ausgangspunkt der folgenden Betrachtung ist die Hypothese, dass sich die wesentlichen Unterschiede der Bildpotentialzustände in den H- und den L-Arealen der (12.5×12.5) -Untereinheit der Moiré-Überstruktur in erster Näherung über den Abstand der Graphenschicht zum Metallsubstrat in diesen Bereichen beschreiben lässt. Diese Annahme wird unter anderem dadurch motiviert, dass sich die energetische Anhebung der Grenzflächenzustände verschiedener metall-organischer Systeme, wie auch bei Graphen/Ru(0001), sehr gut über den unterschiedlichen Bindungsabstand zwischen Adsorbatschicht und Metallsubstrat beschreiben lässt, wie es im vorigen Abschnitt gezeigt wurde. Da in dieser Betrachtungsweise eine Translationsinvarianz entlang der Oberfläche vorliegt, lässt sich das Problem demzufolge auf eine einfache eindimensionale Beschreibung reduzieren.

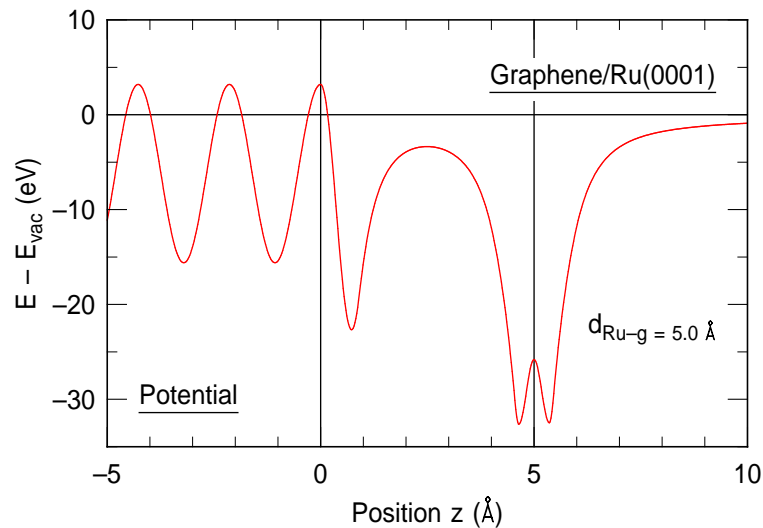


Abb. 5.10: Eindimensionales Gesamtpotential für einen Lagenabstand von $d_{\text{Ru-g}} = 5.0 \text{ \AA}$. Die oberste Atomlage des Rutheniums befindet sich bei $z = 0 \text{ \AA}$, die Graphenschicht entsprechend bei $z = 5.0 \text{ \AA}$

Zu diesem Zweck wurde im Zuge dieser Arbeit ein eindimensionales Modellpotential entwickelt, welches das System Graphen/Ru(0001) repräsentiert. Dieses ist in Anhang C im Detail beschrieben, weshalb hier nur kurz die wesentlichen Eigenschaften vorgestellt werden sollen. Es wird davon ausgegangen, dass sich das Metall und die Graphenschicht gegenseitig nur wenig beeinflussen, was in den L-Arealen mit Sicherheit eine sehr grobe Näherung darstellt. Dann lassen sich die Anteile der Potentiale der sauberen Ru(0001)-Oberfläche und des Graphens additiv zusammensetzen. Hinzu kommen zwei wichtige Korrekturen. Zum einen berücksichtigen diese den Austrittsenergieunterschied zwischen Ruthenium und Graphen. Zum anderen

wird die wiederholte Reflexion der Spiegelladungen an beiden Oberflächen miteinbezogen. Abbildung 5.10 zeigt das Modellpotential beispielhaft für einen Ruthenium-Graphen-Abstand von $d_{\text{Ru-g}} = 5.0 \text{ \AA}$; die oberste Lage der Metallatome befindet sich bei $z = 0 \text{ \AA}$. Die Wellenfunktionen und Energieeigenwerte der Bildpotentialzustände werden dann durch numerisches Lösen der eindimensionalen stationären Schrödinger-Gleichung ermittelt.

Das Potential der sauberen Ru(0001)-Oberfläche wird der Form nach über das stetig differenzierbare stückweise definierte Modellpotential nach Chulkov *et al.* [143] beschrieben. Diese wird so parametrisiert, dass im Rahmen der Zweibandnäherung die korrekte Lage und Weite der projizierten Volumenbandlücke am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Ru(0001)-Oberflächenbrillouinzone wiedergegeben wird. Dieses Modell unterliegt durch die Vernachlässigung des Einflusses der d-Bänder bei Ruthenium natürlich gewissen Einschränkungen. Es stellt sich aber heraus, dass das Modellpotential des Gesamtsystems relativ robust gegenüber der genauen Form des Metallpotentials ist. Selbst die Modellierung des Metalls durch eine halbumendliche Rechteckbarriere, die in der Höhe der Volumenbandlücke entspricht, ändert die qualitativen Befunde, die im Folgenden vorgestellt werden, kaum.

Der vakuumseitige Teil des Potentials wurde so parametrisiert, dass die experimentellen Energien der ersten drei Bildpotentialzustände nach den Referenzen [95, 128] reproduziert werden. Da die Parameter dabei in gewissen Grenzen frei gewählt werden können, wurde als weiterer Fixpunkt die Position z_{im} der Spiegelebene herangezogen. Diese wurde auf die Jelliumkante beim halben Metalllagenabstand $d_{\text{met}}/2$ gelegt, was gewährleistet, dass sich die Spiegelebene des Metalls und des Graphens in den L-Arealen nicht überschneiden.

Das Potential der Graphenschicht wurde über eine stetig differenzierbare analytische Funktion beschrieben, die dem LDA+*Image-Tail*-Hybridpotential für Graphen nach Silkin *et al.* [169] angepasst wurde. Aufgrund der hohen Polarisierbarkeit entlang der Schicht wird dieser die abschirmende Wirkung eines Metalls mit $\varepsilon \approx \infty$ zugeschrieben. Damit können die theoretischen Werte der Energien der Bildpotentialzustände aus Referenz [169] mit einer maximalen Abweichung von 16 % reproduziert werden.

Die Korrektur des Austrittsarbeitsunterschieds zwischen Graphen und Ru(0001) an der Grenzfläche geschieht über eine lineare Interpolation zwischen der obersten Metalllage und der Graphenschicht. Die Austrittsarbeit des Graphens ist dabei abhängig vom Abstand zum Metall. Ihre lokalen Werte in den H- und L-Arealen folgen sehr gut dem Trend des inversen Abstands. Damit ist zudem gewährleistet, dass sie für unendliche große Abstände gegen den Wert des freistehenden Graphens konvergiert.

Die Berücksichtigung der wiederholten Reflexion der Spiegelladungen an der Metall- und Graphenoberfläche hat entscheidenden Einfluss auf die Bindungsenergien, da diese Korrektur die Potentialtiefe im Vergleich zum reinen Bildpotential um bis zu 30 % reduziert.

Die Abbildungen 5.11 (a) bis (d) zeigen die Ergebnisse der berechneten Wellenfunktionen der ersten beiden symmetrischen und antisymmetrischen Bildpotentialzustände $n = 1^+$, $n = 1^-$, $n = 2^+$ und $n = 2^-$. Der Abstand der Graphenschicht zur Metalloberfläche, die durch die grau schattierten Bereiche gekennzeichnet ist, wurde dabei von $d_{\text{Ru-g}} = 20 \text{ \AA}$ bis $d_{\text{Ru-g}} = 2 \text{ \AA}$ in Schritten von 1 \AA variiert. Für kleine Abstände $d_{\text{Ru-g}} \leq 7 \text{ \AA}$ wurde die Schrittweite auf 0.5 \AA verfeinert. Zum Zwecke der besseren Vergleichbarkeit wurde die Position der Graphenschicht jeweils auf den Punkt $z = 0$ zentriert. Die Benennung der einzelnen Bildpotentialzustände orientiert sich an der des freistehenden Graphens und wird bei Annäherung an das Metall weiter beibehalten, obgleich sie dabei ihren ursprünglichen Charakter durchaus ändern. Zum Vergleich der jeweils betrachteten Wellenfunktionen des Gesamtsystems mit denen des freistehenden Graphens sind letztere zusätzlich im oberen Bereich der jeweiligen Teilabbildungen gezeigt.

Anhand von (a) ist ersichtlich, dass die Wellenfunktion des am stärksten gebundenen symmetrischen Bildpotentialzustands $n = 1^+$ für große Abstände exakt der des freistehenden Graphens entspricht, die durch die rote Kurve eingezeichnet ist. Durch den linearen Anstieg des Vakuumniveaus vom Graphen hin zur Ru(0001)-Oberfläche, der den Austrittsunterschied berücksichtigt, tritt unterhalb des Referenzvakuumniveaus der Graphenschicht keine Serie der Bildpotentialzustände der Ru(0001)-Oberfläche auf, da der Austrittsunterschied $\Delta\Phi_{\text{Ru-g}} = 1.03 \text{ eV}$ größer ausfällt als die Bindungsenergie des ersten Bildpotentialzustands von $E_{B,1,\text{Ru}} = 0.68 \text{ eV}$. Unterhalb eines Abstands von $d_{\text{Ru-g}} \approx 10 \text{ \AA}$ tritt dann die Reflexion der Wellenfunktion an der Metalloberfläche immer mehr in Augenschein, und das Maximum an der Graphenschicht beginnt sich in Richtung der Vakuumregion oberhalb der Graphenoberfläche zu verschieben. Bei $d_{\text{Ru-g}} = 2.5 \text{ \AA}$ ist der vakuumseitige Anteil der Wellenfunktion dann antisymmetrisch bezüglich der Graphenschicht, besitzt aber weiterhin oberhalb für $z > 0 \text{ \AA}$ nur einen Knoten, weshalb sie offensichtlich den Charakters des ($n = 1^-$)-Zustands des freistehenden Graphens annimmt (untere rote Kurve).

Der ($n = 1^-$)-Zustand des Systems Graphen/Ru(0001), der in (b) zu sehen ist, besitzt eine etwas größere Ausdehnung als der ($n = 1^+$)-Zustand senkrecht zur Oberfläche. Darum führt der repulsive Charakter der mehrfachen Spiegelung in Kombination mit dem ansteigenden Vakuumniveau bereits für $d_{\text{Ru-g}} = 20 \text{ \AA}$ zu einer gewissen Repulsion der Wellenfunktion. Bei weiterer Annäherung der Graphenschicht an das Metallsubstrat führt das attraktive Bildpotential des Rutheniums und das günstigere Verhältnis von $d_{\text{Ru-g}}$ zur „Wellenlänge“ des ($n = 1^-$)-Zustands zu einer Anziehung, sodass sein eigentlicher Charakter im Vergleich zum freistehenden Graphen erst bei $d_{\text{Ru-g}} = 9 \text{ \AA}$ erreicht wird. Bei kleineren Abständen verhält sich die Wellenfunktion ähnlich der des ($n = 1^+$)-Zustands. Bei $d_{\text{Ru-g}} = 4.5 \text{ \AA}$ geht sie deutlich in die des Zustands $n = 2^+$ des freistehenden Graphens über, da sie dort symmetrisch ist und zwei Knoten besitzt. Bei $d_{\text{Ru-g}} = 2.5 \text{ \AA}$ hat sie sogar den Charakter des antisymmetrischen ($n = 2^-$)-Zustands angenommen. Damit einher geht eine deutliche Verschiebung des

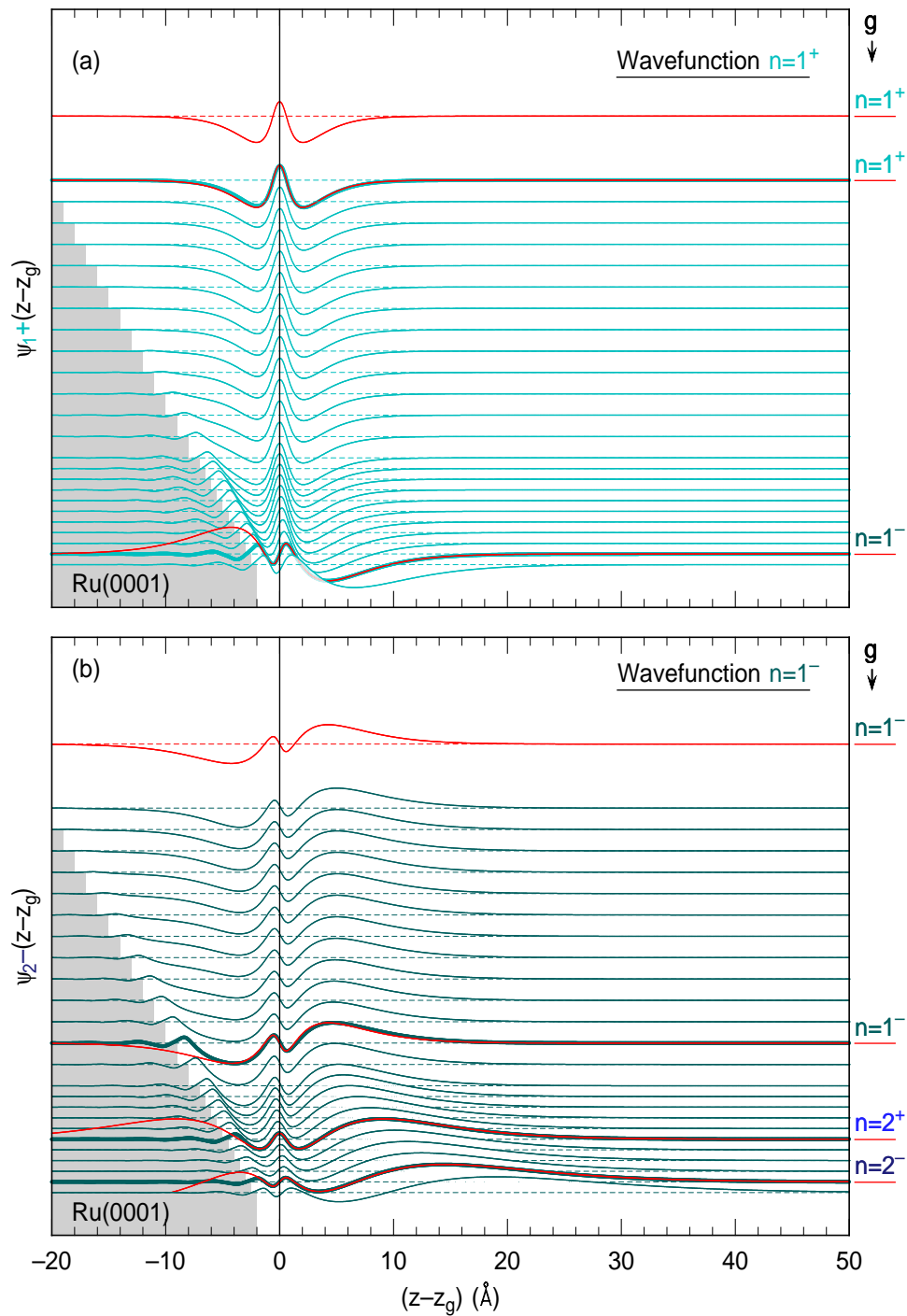
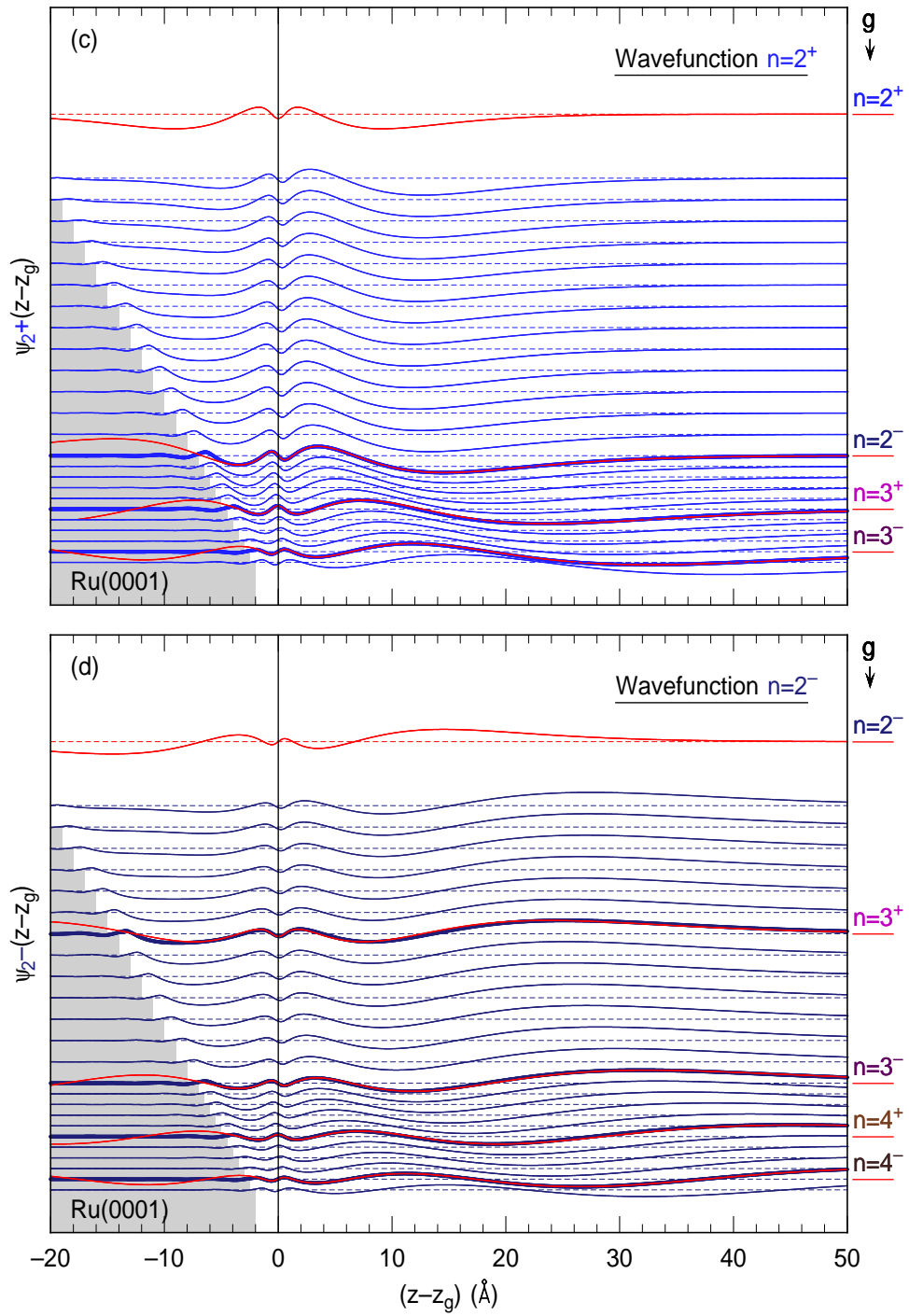


Abb. 5.11: Theoretisch berechnete Wellenfunktionen der ersten beiden symmetrischen und antisymmetrischen Bildpotentialzustände (a) $n = 1^+$, (b) $n = 1^-$, (c) $n = 2^+$ und (d) $n = 2^-$ bei Annäherung der Graphenschicht an die Ru(0001)-Oberfläche. Der Abstand wurde von $d_{\text{Ru-g}} = 20$ Å bis $d_{\text{Ru-g}} = 2$ Å variiert und die Position der Graphenschicht jeweils auf $z = 0$ Å verschoben. Die grau schattierten Flächen geben relativ dazu den Abstand der Metalloberfläche an. Die Wellenfunktionen, die mit entsprechenden Bildpotentialzuständen



des freistehenden Graphens („g“) gut übereinstimmen, sind rot markiert und jeweils am rechten Rand beschriftet. Diese wurden auf die Amplituden der zugehörigen Wellenfunktionen von Graphen/Ru(0001) normiert. Im oberen Bereich der Teilabbildungen sind zum Vergleich des jeweils betrachteten Zustands des Gesamtsystems die entsprechenden Wellenfunktionen des freistehenden Graphens (rot) gezeigt.

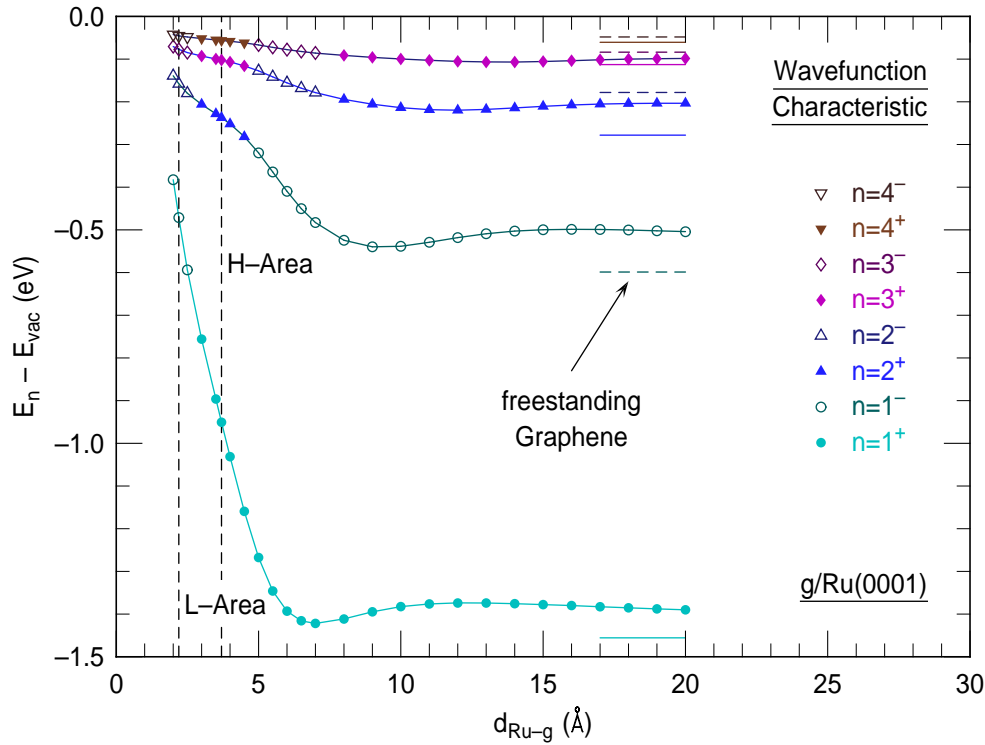


Abb. 5.12: Energien der ersten beiden symmetrischen und antisymmetrischen Bildpotentialzustände (a) $n = 1^+$, (b) $n = 1^-$, (c) $n = 2^+$ und (d) $n = 2^-$ in Abhängigkeit vom Abstand $d_{\text{Ru-g}}$ der Graphenschicht von der Ru(0001)-Oberfläche. Die symmetrischen Zustände sind durch geschlossene Symbole gekennzeichnet, die antisymmetrischen entsprechend durch offene Symbole. Beim Wechsel des Charakters der Wellenfunktionen werden die Symbole von großen hin zu kleinen Abständen durch die entsprechenden Symbole ersetzt. Die Energien der Bildpotentialzustände des freistehenden Graphens sind durch horizontale Linien eingezeichnet. Die vertikalen gestrichelten Linien geben den Lagenabstand in den H- und L-Arealen an.

Maximums der Wellenfunktion von der Oberfläche weg, was damit einer Entkopplung der Zustände von dieser entspricht.

Die höheren Bildpotentialzustände $n = 2^+$ und $n = 2^-$ zeigen erwartungsgemäß die selben Effekte entsprechend ihrer räumlichen Ausdehnung aber bereits bei größeren Abständen $d_{\text{Ru-g}}$. So besitzen beide bei $d_{\text{Ru-g}} = 20.0$ Å bereits den Charakter des jeweils höheren Zustands des freistehenden Graphens. Auch hier werden die Maxima des Betrages der Wellenfunktionen für Abstände von $d_{\text{Ru-g}} \leq 10$ Å deutlich von der Oberfläche entkoppelt. Dabei ändert der ($n = 2^+$)-Zustand von Graphen/Ru(0001) in (c) seinen Charakter über $n = 2^-$ und $n = 3^+$ bis hin zu $n = 3^-$ bei $d_{\text{Ru-g}} = 2.5$ Å. Entsprechend verhält sich der ($n = 2^-$)-Zustand von Graphen/Ru(0001) in (d) bei einem Abstand von $d_{\text{Ru-g}} = 2.5$ Å wie der antisymmetrische vierte Bildpotentialzustand $n = 4^-$ des freistehenden Graphens.

Die so gewonnen Erkenntnisse über die Entwicklung der Wellenfunktionen der Bildpotentialzustände bei Annäherung der Graphenschicht an das Ru(0001)-Substrat spiegeln sich auch in den Energien der Bildpotentialzustände wider, die in Abbildung 5.12 über den Abstand $d_{\text{Ru-g}}$ aufgetragen sind. Dort sind die symmetrischen Zustände jeweils durch volle und die antisymmetrischen Zustände jeweils durch offene Symbole gekennzeichnet. Diese sind in Analogie zum Charakter der Wellenfunktion des entsprechenden Zustands gewählt und werden von großen hin zu kleinen Abständen $d_{\text{Ru-g}}$ durch das Symbol des nächst höheren Zustands ersetzt, wenn sich der Charakter entsprechend den roten Kurven in den Abbildungen 5.11 (a) bis (d) zu Gunsten dessen eindeutig geändert hat. Die Energien der Zustände des freistehenden Graphens sind durch horizontale Linien eingezeichnet, der Lagenabstand in den H- und L-Arealen ($d_{\text{Ru-g}} = 3.7$ bzw. 2.2 \AA) ist entsprechend durch vertikale gestrichelte Linien verdeutlicht.

Tendenziell ist zu erkennen, dass die Energien $E - E_{\text{vac}}$ für $d_{\text{Ru-g}} = 20 \text{ \AA}$ noch leicht über denen des freistehenden Graphens liegen, was hauptsächlich durch den repulsiven Charakter der Mehrfachspiegelung der Bildladungen verursacht wird. Am $(n = 1^+)$ -Zustand ist am deutlichsten erkennbar, dass dieser aber für große Abstände gegen diese Energie konvergiert. Mit dem zur Berechnung herangezogenen Programm lassen sich große Abstände $d_{\text{Ru-g}}$ nicht mehr besonders gut umsetzen, weshalb eine genaue Überprüfung dieser Konvergenz der kompletten Serie der gezeigten Bildpotentialzustände nicht überprüft werden konnte. Jedoch zeigt sich, dass die Energie des $(n = 1^+)$ -Zustands bei $d_{\text{Ru-g}} = 100 \text{ \AA}$ lediglich um 1 % von der des freistehenden Graphens abweicht, für $d_{\text{Ru-g}} = 1000 \text{ \AA}$ nur noch um 1 ‰, was sicherlich ein guter Hinweis auf die Konvergenz ist. Für mittlere Abstände findet man sogar lokale Minima der Energie, wenn der Lagenabstand in etwa der Ausdehnung der Wellenfunktionen entspricht. Mit steigender Quantenzahl wird diese Bedingung für immer größere Lagenabstände erfüllt, sodass das Minimum entsprechend bei größeren Werten von $d_{\text{Ru-g}}$ liegt.

Betrachtet man den Charakter der Zustände, so fällt auf, dass sich dieser immer dann zugunsten des nächst höheren Zustands ändert, wenn er energetisch mit diesem des freistehenden Graphens entartet. Dieser Effekt kann intuitiv dadurch verstanden werden, dass die Anwesenheit der Ru(0001)-Oberfläche und des damit verbundenen Symmetriebruchs eine Störung des Systems des freistehenden Graphens darstellt. Die Wellenfunktionen des Gesamtsystems lassen sich dann nach den Eigenfunktionen des ungestörten Systems entwickeln, deren jeweiliger Anteil bevorzugt bei den zugehörigen Energieeigenwerten des ungestörten Systems beiträgt. Für sehr kleine Abstände von der Ru(0001)-Oberfläche führt der Einfluss der Graphenschicht zu einer raschen Abnahme der Bindungsenergie. Außerdem findet der Übergang zu den nächst höheren Bildpotentialzuständen für die gesamte Serie bei den gleichen Lagenabständen statt, sodass in den H-Arealen durchgehend nur eine Serie symmetrischer Bildpotentialzustände mit steigender Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3$ und 4 auftritt. Ebenso erhält man

in den L-Arealen nur eine einzige Serie, die demgegenüber aber durchgehend ungerade Symmetrie besitzt. Die Energien der ersten beiden Bildpotentialzustände in den H-Arealen betragen $E_{1,H} - E_{\text{vac}} = -0.95$ eV und $E_{2,H} - E_{\text{vac}} = -0.24$ eV. Für die L-Areale ergeben sie sich zu $E_{1,L} - E_{\text{vac}} = -0.47$ eV und $E_{2,L} - E_{\text{vac}} = -0.16$ eV. Diese stimmen somit trotz des einfachen Modellsystems erstaunlich gut mit den experimentell ermittelten Werten von $E_{1'} - E_{\text{vac}} = -0.80$ eV (H-Areal), $E_1 - E_{\text{vac}} = -0.41$ eV (L-Areal) und $E_2 - E_{\text{vac}} = -0.18$ eV (delokalisiert) überein. Das entscheidende Ergebnis der Modellierung besteht aber insbesondere darin, dass der Übergang von der doppelten zur einfachen Rydberg-artigen Serie der Bildpotentialzustände durch den Symmetriebruch der Ru(0001)-Oberfläche sehr gut reproduziert werden kann. Bemerkenswerterweise kommt dieser dadurch zustande, dass die Zustände bei Annäherung der Graphenschicht an die Metalloberfläche ihren Charakter zugunsten des nächst höheren Zustands verändern und nicht, wie von Borca *et al.* vorgeschlagen wurde [42], die antisymmetrischen Zustände energetisch über das Vakuumniveau angehoben werden. Die einzige Interpretation, die mit letzterer kompatibel scheint, ist, dass der $(n = 1^-)$ -Zustand beim Übergang zum $(n = 2^+)$ -Zustand mit diesem hybridisiert und einer Vermeidung der Kreuzung mit dessen Energieband unterliegt, was sich durch eine veränderte Steigung im Verlauf der Kurve an den Übergangspunkten andeutet. Formal ausgedrückt ändern sich die Quantenzahlen n der Bildpotentialzustände des freistehenden Graphens bei Annäherung an die Ru(0001)-Oberfläche wie folgt:

$$\left[2 \times n - \frac{\hat{P}\psi_n + 1}{2} \right]_g \longrightarrow n \Big|_{g/\text{Ru}(0001)} \quad (5.1)$$

In diesem Fall ist \hat{P} der Paritätsoperator mit den Eigenwerten $+1$ und -1 .

Die Abbildungen 5.13 (b) und (c) zeigen die Wahrscheinlichkeitsdichten der berechneten Bildpotentialzustände der graphenbedeckten Ru(0001)-Oberfläche in den H- und L-Arealen. Im Vergleich dazu sind in (a) die Ergebnisse der sauberen Ru(0001)-Oberfläche abgebildet. Besonders beim $(n = 1^+)$ -Zustand in den H-Arealen fällt auf, dass dessen Form und räumliche Ausdehnung der des $(n = 1)$ -Zustands der sauberen Ru(0001)-Oberfläche sehr ähnelt, was die Zuordnung zum ersten Bildpotentialzustand $n = 1'$ der H-Areale der graphenbedeckten Ru(0001)-Oberfläche gut veranschaulicht. Diese Zuordnung ist durch eine einheitliche Farbgebung in Abbildungen 5.13 (a) und (b) verdeutlicht. Eine solche Ähnlichkeit findet man auch bei den höheren Bildpotentialzuständen. So ist der $(n = 1^-)$ -Zustand der H-Areale von der Form her mit dem $(n = 2)$ -Zustand der sauberen Ru(0001)-Oberfläche vergleichbar. Die Zuordnung der höheren Zustände folgt entsprechend dem Schema aus Gleichung 5.1. Durch den größeren Lagenabstand kann sich in den H-Arealen ein lokales Maximum der Wahrscheinlichkeitsdichten nahe der Metalloberfläche ausbilden, was beim $(n = 1^+)$ -Zustand besonders deutlich in Erscheinung tritt. Dadurch wird er stärker ans Metall gekoppelt, wodurch sich die Wechselwirkung mit Metallelektronen erhöht.

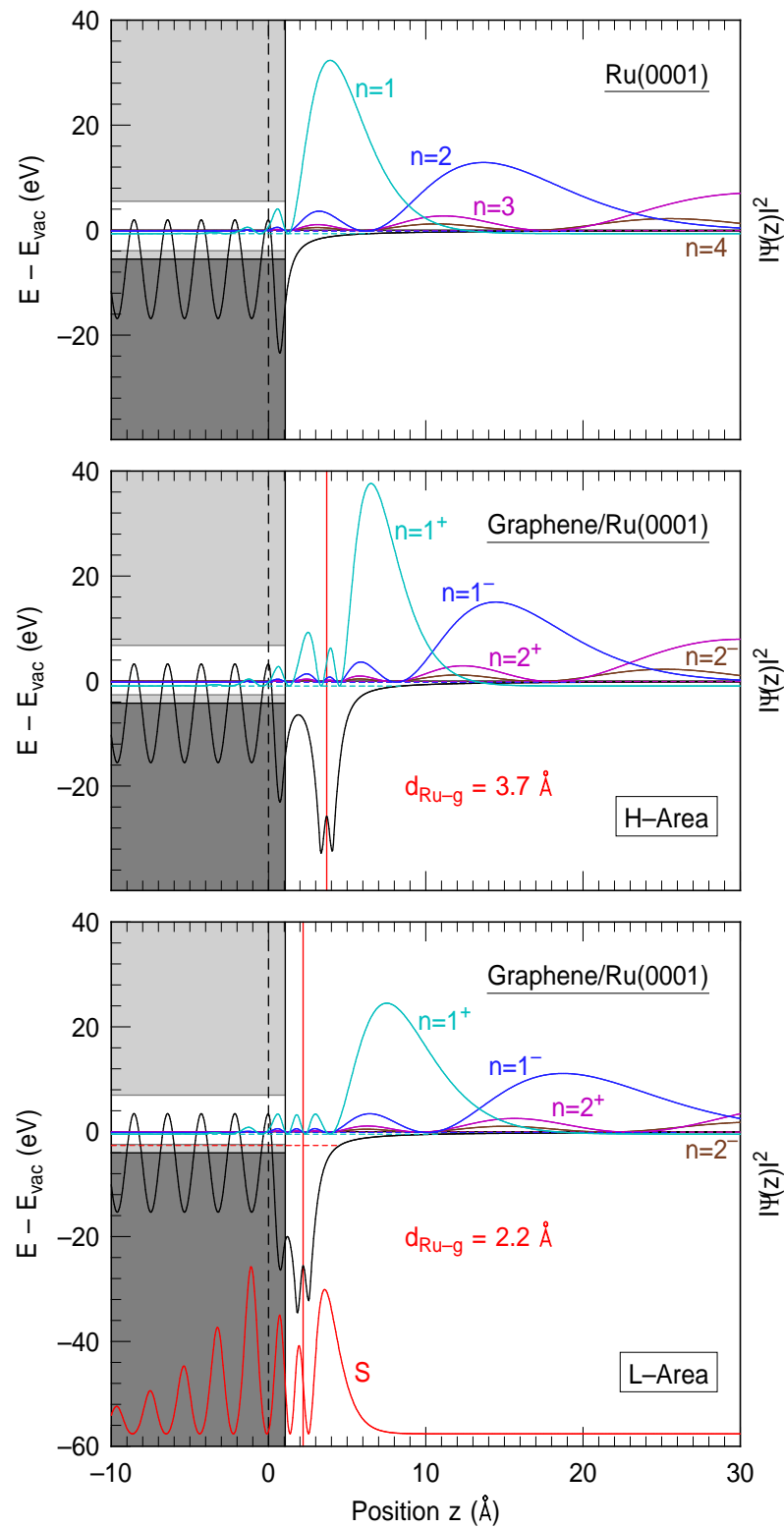


Abb. 5.13: Theoretische Wahrscheinlichkeitsdichten der Bildpotentialzustände an (a) sauberen Ru(0001) und der graphenbedeckten Ru(0001)-Oberfläche in den (b) H- und (c) L-Arealen. Die Position der obersten Rutheniumatomlage und der Graphenschicht ist durch eine schwarze gestrichelte bzw. rote Linien gekennzeichnet. Die Zustände von Graphen/Ru(0001) sind den entsprechenden der sauberen Ru(0001)-Oberfläche farblich zugeordnet. In (c) ist zusätzlich die Wahrscheinlichkeitsdichte eines möglichen Grenzflächenzustands S abgebildet, der der Übersichtlichkeit halber vertikal versetzt wurde.

In den L-Arealen wird die Wellenfunktion aufgrund des geringen Lagenabstands effizient zwischen Metalloberfläche und Graphenschicht „herausgedrückt“, wodurch der ($n = 1^+$)-Zustand dort leicht entkoppelt wird. Dies ist auch daran zu erkennen, dass das Maximum der Wahrscheinlichkeitsdichte weiter von der Oberfläche wegrückt. Ebenso verlagern auch die höheren Bildpotentialzustände der L-Areale ihre Wahrscheinlichkeitsdichte weiter von der Oberfläche weg in die Vakuumregion. Die formale Ähnlichkeit mit den Bildpotentialzuständen der sauberen Ru(0001)-Oberfläche bleibt hier offensichtlich auch bei diesem geringen Lagenabstand erhalten. Aus diesem Grund kann auch eine Zuordnung der Zustände $n = 1^+$ und $n = 1^-$ der L-Areale zu der experimentell ermittelten Serie $n = 1$ und $n = 2$ der graphenbedeckten Ru(0001)-Oberfläche gemacht werden. Dies ist in Abbildung 5.13 (c) ebenfalls durch die Einfärbung der Zustände verdeutlicht.

Das für die Berechnungen verwendete Programm (vgl. Anhang C) ist nicht prinzipiell dafür ausgelegt, Oberflächenresonanzen zu finden, weshalb es auch für die saubere Ru(0001)-Oberfläche und für die H-Areale kein entsprechendes Ergebnis liefert. Dennoch kann in den L-Arealen bei einer Energie von $E - E_{\text{vac}} = -2.63$ eV bzw. $E - E_{\text{F}} = 1.40$ eV ein Zustand nahe der Valenzbandkante gefunden werden, der nicht vorenthalten werden soll. Im Bereich des Metallfestkörpers besitzt er von der Form der Wahrscheinlichkeitsdichte her markante Ähnlichkeit mit einem Shockley-artigen Oberflächenzustand, oberhalb der Graphenschicht gleicht er aber eher dem ($n = 1^+$)-Zustand der freistehenden Graphenschicht. Aus diesem Grund liegt die Vermutung nahe, dass er dem Grenzflächenzustand S zugeordnet werden kann, der, wie bereits von Borca *et al.* [42] beschrieben, teilweise mit dem ersten Bildpotentialzustand hybridisiert ist. Da die Berechnung dieses Zustands sehr empfindlich von der genauen Form des Potentials direkt an der Oberfläche abhängt, verwundert es nicht, dass seine energetische Lage um gut ein Elektronenvolt unterschätzt wird.

Da die Wechselwirkung der Elektronen in den Bildpotentialzuständen mit den Metallelektronen maßgeblich die Zerfallsdynamik bestimmt, hängt diese natürlich besonders von ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit nahe der Metalloberfläche ab. Für eine genauere Analyse dieses Zusammenhangs sind in Abbildung 5.14 (a) und (b) die Wahrscheinlichkeitsdichten der ersten und zweiten Bildpotentialzustände nahe der Oberfläche vergrößert dargestellt. Es ist offensichtlich, dass sich der Volumenüberlapp $p_{n,0}$ des ersten Bildpotentialzustands $n = 1$ der sauberen Ru(0001)-Oberfläche nur marginal von denen der ($n = 1^+$)-Zustände in den H- und L-Arealen unterscheidet. Der Auflistung in Tabelle 5.6 kann entnommen werden, dass der Unterschied lediglich etwa 3 % beträgt.

Dies bedeutet, dass sich der Zerfall der Population der Bildpotentialzustände am System Graphen/Ru(0001) nicht allein durch die lokale Zerfallsrate Γ_{bulk} bestimmen lässt. Da der ($n = 1^+$)-Zustand in den H-Arealen im Vergleich zu den L-Arealen einen deutlich höheren Anteil der Wahrscheinlichkeitsdichte unterhalb der Graphenschicht besitzt, ist zu erwarten, dass die lokale Wechselwirkung an der Grenzfläche,

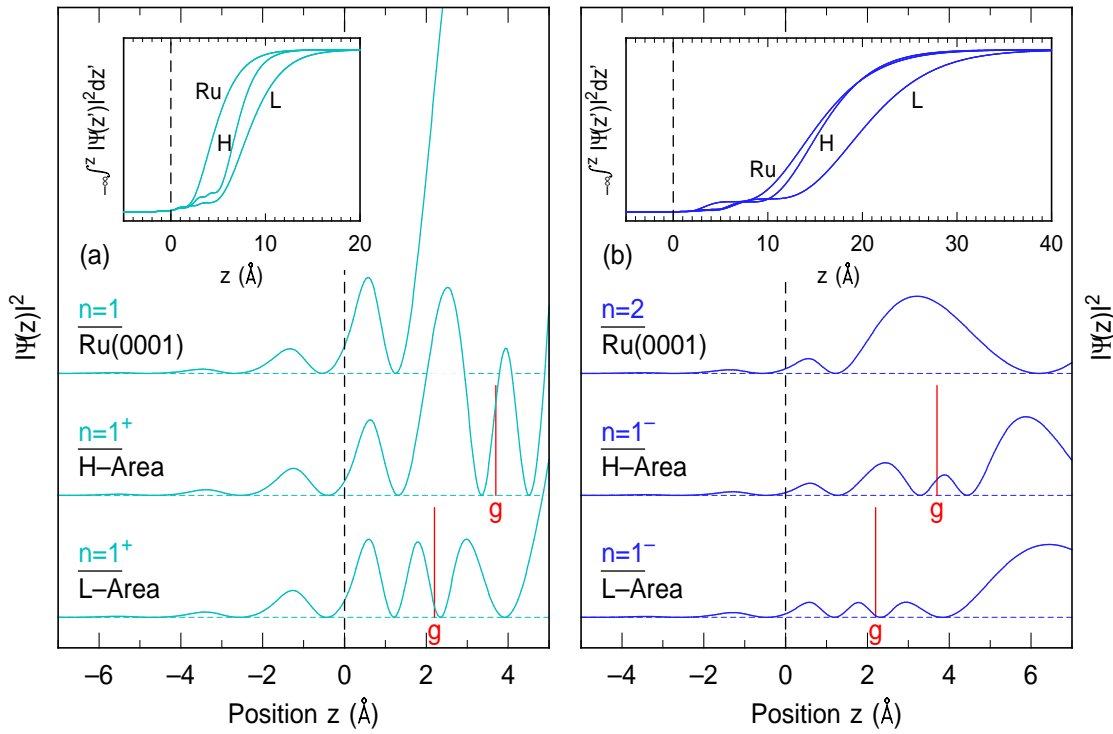


Abb. 5.14: Vergrößerte Darstellung des Wellenfunktionen (a) der ersten Bildpotentialzustände $n = 1$ (Ru(0001)), $n = 1^+$ (H- und L-Areal von Graphen/Ru(0001)) und (b) der zweiten Bildpotentialzustände $n = 2$ (Ru(0001)), $n = 1^-$ (H- und L-Areal von Graphen/Ru(0001)) nahe der Metalloberfläche. Die Lage der Graphenschicht („g“) ist durch roten Linien gekennzeichnet. Die Insets zeigen jeweils das Integral $\int_{-\infty}^z |\psi(z')|^2 dz'$.

die zur Zerfallsrate $\Gamma_{\text{interface}}$ beiträgt, einen Unterschied in der Lebensdauer bedingt. Allerdings beträgt das Verhältnis der Integrale $p_{n,g}$ über die Wahrscheinlichkeitsdichte dieser Zustände zwischen Metall und Graphenschicht einem Faktor von 3. Damit müsste der ($n = 1^+$)-Zustand in den H-Arealen relativ zu dem in den L-Arealen eine Lebensdauer von $\tau_{1^+,H,\text{theo}} = 33$ fs aufweisen, was dem doppelten des experimentellen Werts entspricht. Aufgrund dieser Überschätzung ist davon auszugehen, dass die nichtlokale Wechselwirkung mit den Metallelektronen über die langreichweitige abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung für den Zerfall mit Γ_{vacuum} einen wichtigen Beitrag leistet. Dies wird auch anhand des Insets in Abbildung 5.14 (a) deutlich, welches das Integral

$$\int_{-\infty}^z |\psi(z')|^2 dz' \quad (5.2)$$

zeigt. Daran ist quantitativ zu erkennen, bei welchen Abstand z von der Oberfläche die Zustände ihre maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit erreichen. Würden nur lokale Effekte eine Rolle spielen, so wäre plausibel, dass die Lebensdauer des ($n = 1$)-

Tab. 5.6: Vergleich der experimentellen und theoretischen Energien $E_n - E_{\text{vac}}$ der Bildpotentialzustände $n = 1$ und $n = 2$ der sauberen und $n = 1'$, 1 und 2 der graphenbedeckten Ru(0001)-Oberfläche. Zum Vergleich der experimentellen Lebensdauern τ_n mit der Theorie sind die jeweiligen Volumenüberlappes $p_{n,0} = \int_{-\infty}^0 |\psi_n(z)|^2 dz$ bzw. die Wahrscheinlichkeiten unterhalb der Graphenschicht $p_{n,g} = \int_0^{z_g} |\psi_n(z)|^2 dz$ angegeben.

	Experiment			Theorie		
	$E_n - E_{\text{vac}}$ (eV)	τ_n (fs)	Areal	$E_n - E_{\text{vac}}$ (eV)	$p_{n,0}$	$p_{n,g}$
<u>Ru(0001)</u>						
$n = 1$	-0.68	11 ^{1,2}		-0.67	1.025	
$n = 2$	-0.19	57 ¹		-0.19	0.158	
<u>g/Ru(0001)</u>						
$n = 1'$ ($\hat{=}$ 1 ⁺)	-0.80	11	H	-0.95	1.046	8.767
$n = 1$ ($\hat{=}$ 1 ⁺)	-0.41	16	L	-0.47	1.013	2.956
$n = 2$ ($\hat{=}$ 1 ⁻)	-0.18	85	H	-0.24	0.142	1.401
			L	-0.16	0.188	0.567

¹ [128] ² [144]

Zustands der sauberen Ru(0001)-Oberfläche wesentlich kürzer als die des ($n = 1^+$)-Zustands der H-Areale, da er bei kleinerem z das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit erreicht.

Die zweiten Bildpotentialzustände $n = 2$ der sauberen und $n = 1^-$ graphenbedeckten Ru(0001) in den H-Arealen weisen einen Unterschied des Volumenüberlapps von etwa 10 % auf. Dies kann den Unterschied der experimentellen Lebensdauern um eine Faktor von 1.5 nicht zufriedenstellend erklären. In den L-Arealen ist der Volumenüberlapp des zweiten Bildpotentialzustands sogar größer als auf der sauberen Ru(0001)-Oberfläche.

Für große z ist der Anstieg der Wahrscheinlichkeitsdichte mit dem Abstand auf dem sauberen Ruthenium und in den H-Arealen nahezu identisch. Der ($n = 1^-$)-Zustand der L-Areale ist demgegenüber weiter von der Oberfläche entfernt (vgl. Inset in Abbildung 5.14 (b)) und somit stärker entkoppelt. Dies steht im Einklang mit der Vorstellung, dass der experimentell ermittelte $n = 2$ -Zustand zwar delokalisiert ist, eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den L-Arealen aufweist. Wie Abbildung 5.14 (b) zeigt, besitzt die saubere Ru(0001)-Oberfläche aber noch einen etwas größeren Anteil der Wahrscheinlichkeitsdichte nahe der Oberfläche, was sicherlich auch noch den Einfluss von $\Gamma_{\text{interface}}$ mit sich bringt.

Damit kann abschließend als Resümee vermerkt werden, dass der Trend der Bindungsenergien und der Übergang der zwei separaten Serien von Bildpotentialzustän-

den des Graphens zu einer einzigen bei Annäherung an die Ru(0001)-Oberfläche durch die hier vorgestellte Modellierung sehr gut dargestellt wird. Sogar die Bindungsenergien in den verschiedenen Arealen werden zufriedenstellend reproduziert. Allerdings kann der Trend der Lebensdauern qualitativ nur grob erklärt werden. Für eine quantitative Aussage ist daher eine genauere Analyse im Rahmen der Vielteilchentheorie erfolgversprechend, wie sie zum Beispiel durch die etablierte Beschreibung des Zerfalls mit Hilfe des Selbstenergie-Formalismus dargestellt wird [1].

5.5.4 Zusammenfassung und Ausblick

Abschließend werden nun die wesentlichen Erkenntnisse, die in dieser Arbeit durch den Einsatz der zeit- und winkelaufgelösten Zweiphotonen-Photoemission über die elektronischen Struktur und deren Dynamik an der graphenbedeckten Ru(0001)-Oberfläche gewonnen werden konnten, knapp zusammengefasst. An der Oberfläche von einer auf einem Ru(0001)-Kristall epitaktisch gewachsenen Graphenschicht bildet sich aufgrund deren großen Gitterfehlانpassung und deren starken Wechselwirkung eine $(12.5 \times 12.5)/(11.5 \times 11.5)$ -Moiré-Überstruktur mit einer beträchtlichen periodischen Höhenmodulation von 1.5 Å aus [179, 188]. Diese führt zur Ausbildung von Graphenbereichen mit „Hügeln“ und „Tälern“, die zu folgenden bemerkenswerten Eigenschaften der elektronischen Zustände an der Oberfläche und der Ruthenium-Graphen-Grenzfläche führt:

- Es konnten die ersten beiden Spezies einer Rydberg-artigen Serie von Bildpotentialzuständen $n = 1, 2, \dots$ beobachtet werden, die im Vergleich zur sauberen Ru(0001)-Oberfläche durch die Graphenschicht leicht entkoppelt werden. Das äußert sich zum einen durch etwas geringere Bindungsenergien und zum anderen durch die längeren Lebensdauern. Sie besitzen parabolische Dispersionen mit effektiven Massen, die nahe an der freien Elektronenmasse liegen. Daher sind sie überwiegend in den eher verbundenen Tälern lokalisiert, die eine nahezu freie Bewegung entlang der Oberfläche zulassen.
- Zusätzlich konnte ein weiterer erster Bildpotentialzustand $n = 1'$ ermittelt werden, der wegen des Symmetriebruchs durch die Ru(0001)-Oberfläche nicht der doppelten Rydberg-artigen Serie der freistehenden Graphenschicht zugeordnet werden kann. Vielmehr handelt es sich um den selben Zustand wie in den Tälern, der aber in den Bereichen der Hügel lokalisiert ist. Durch den größeren Abstand des Graphens zum Rutheniumsubstrat befindet sich ein erheblicher Anteil seiner Wahrscheinlichkeitsdichte unterhalb der Graphenschicht nahe der Metalloberfläche. Dies führt zum einen zu einer höheren Bindungsenergie und kürzeren Lebensdauer. Zum anderen wird seine freie Bewegung parallel zur Oberfläche dadurch merklich eingeschränkt, was sich in einer deutlich größeren effektiven Masse bemerkbar macht.

- Die starken Wechselwirkung resultiert in den Tälern in einem sehr geringen Abstand der Graphenschicht zum Metallsubstrat, wodurch die Oberflächenresonanz der Ru(0001)-Oberfläche einer enormen energetischen Anhebung unterliegt. Dadurch kommt sie in der projizierten Volumenbandlücke der Ru(0001)-Oberfläche zu liegen und hybridisiert teilweise mit dem ersten Bildpotentialzustand, wodurch sich ein Grenzflächenzustand S ausbildet. Dieser weist eine parabolische Dispersion eines nahezu freien Elektrons auf und besitzt wegen des großen Überlapps seiner Wellenfunktion mit dem Metallfestkörper eine recht kurze Lebensdauer.
- Die selbe Oberflächenresonanz unterliegt durch den größeren Abstand der Graphenschicht zum Metallsubstrat in den Hügeln nur einer verschwindenden energetischen Anhebung, weshalb sie als separate Grenzflächenresonanz S' beobachtet werden kann. Durch den geringeren Abstand zum Fermi-niveau ist ihr Phasenraum für den Zerfall deutlich kleiner als für den Grenzflächenzustand S , wodurch sie sich durch eine längerer Lebensdauer auszeichnet.
- Die theoretische Beschreibung des Systems Graphen/Ru(0001) anhand eines eindimensionalen Modellsystem, das hauptsächlich über den Abstand der Graphenschicht zum Metallsubstrat parametrisiert wird, kann nicht nur die experimentellen Befunde qualitativ sehr gut wiedergeben, sondern liefert auch quantitativ für die Energien der Bildpotentialzustände eine befriedigende Übereinstimmung. Zudem kann der Übergang der doppelten Rydberg-artigen Serie der Bildpotentialzustände des freistehenden Graphens hin zur einfachen Serie an Graphen/Ru(0001) durch einen Wechsel des Charakters der Zustände zu den nächst höheren erklärt werden. Die Lebensdauern werden in diesem Modell qualitativ nur grob verständlich. Eine eher quantitative Einschätzung könnte durch eine Beschreibung im Rahmen der Vielteilchentheorie auf Basis des hier angewendeten Modellpotentials ermöglicht werden.

Als Ausblick kann an dieser Stelle vorgeschlagen werden, die hier vorgestellten Ergebnisse durch systematische Untersuchung an mehr oder wenig stark wechselwirkenden Systemen mittels zeit- und winkelaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission zu erweitern. Ein erster Schritt in diese Richtung ist durch aktuelle Ergebnisse am System Graphen/Ir(111) getan worden, welches eine nur sehr schwache Wechselwirkung aufweist und entsprechend durch eine geringe Korrugation der Graphenschicht nur eine Serie von Bildpotentialzustände zeigt [225]. Auf der anderen Seite besteht weiterhin das Interesse, solche Experimente an einer wirklich freistehenden Monolage Graphen durchzuführen, um die Existenz der doppelten Serie der symmetrischen und antisymmetrischen Bildpotentialzustände zu prüfen, was experimentell sicherlich eine größere Herausforderung darstellt.

Anhang A

PES an Cu(111) und Ru(0001)

In diesem Abschnitt sollen kurz die Ergebnisse von Photoelektronenspektroskopie-Messungen vorgestellt werden, die die 2PPE-Messungen dieser Arbeit um die Aufklärung der Valenzbandstruktur der sauberen Ru(0001)- und Cu(111)-Substrate ergänzen. Sie wurden in Kooperation mit S. Kossler und P. Feulner in Experimenten zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von physisorbierten Helium [97] an der Synchrotronstrahlenquelle BESSY II in Berlin gewonnen. Die Experimente wurden an der *Beamline* UE112 PGM-1 durchgeführt, welche VUV-Licht (Vakuum-UV-Licht) mit Photonenenergien zwischen $\hbar\omega = 15$ und 70 eV in A_{xy} - und A_z -Polarisation liefern kann, was in der Terminologie dieser Arbeit s- und p-Polarisation entspricht. Der experimentelle Aufbau entsprach dabei dem, der für die 2PPE-Experimente an He/Cu(111) in Marburg eingesetzt wurde. Bedingt durch die Flugzeitmessung der Elektronen wurden die Experimente am Synchrotron im *Single-Bunch*-Betrieb durchgeführt, bei dem sich nur ein Elektronenpaket mit einer Umlauffrequenz von $f = 1.25$ MHz im Speicherring befindet [97].

In Abbildung A.1 ist ein PES-Spektrum des sauberen Ru(0001)-Kristalls abgebildet, der bei den 2PPE-Messungen als Substrat für die Cu(111)-Schichten diente. Während der Messung befand sich dieser im voll eingekühlten Zustand bei $T \lesssim 1.2$ K. Die verwendete Photonenenergie betrug $\hbar\omega = 25.00$ eV in A_z -Polarisation. Durch die sehr gut definierte Fermikante lässt sich die Austrittsarbeit der Probe sehr genau bestimmen. Sie stimmt mit $\Phi_{\text{Ru(0001)}} = 5.43 \pm 0.2$ eV sehr gut mit dem Ergebnis aus Abschnitt 4.1 überein, das aus den 2PPE-Messungen extrahiert wurde. Das deutlichste Merkmal bilden die Peaks bei $E - E_F \approx -2.5$ eV und knapp unter dem Fermi-niveau. Diese können den unteren d-Bändern und den oberen d-Bändern bzw. deren besetztem niederenergetischen Ausläufer zugeordnet werden [155, 157, 231]. Letzterer ist, wie in Abschnitt 5.2 deutlich wurde, auch sehr dominant in den 2PPE-Spektren von Graphen/Ru(0001) zu sehen. Der Peak bei $E - E_F \approx -9.0$ eV ist Folge einer Signalüberhöhung durch einen Endzustandseffekt des Ru(0001) bei etwa 9.6 bis 11.8 eV über dem Vakuumniveau [198].

Abbildung A.2 zeigt zwei PES-Spektren der epitaktischen Cu(111)-Schicht auf dem Ru(0001)-Substrat. Sie wurden bei Photonenenergien von $\hbar\omega = 21.00$ eV und $\hbar\omega = 25.00$ eV jeweils in A_z -Polarisation aufgenommen. Die Austrittsarbeit der Cu(111)-

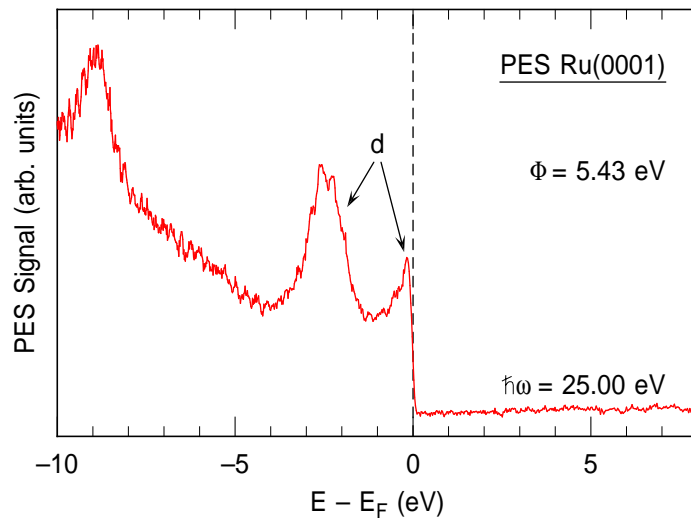


Abb. A.1: PES-Spektrum der sauberen Ru(0001)-Oberfläche, aufgetragen über der Grundzustandsenergie $E - E_F$. Das Fermi-niveau ist durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. Die Pfeile markieren die Peaks der d-Bänder.

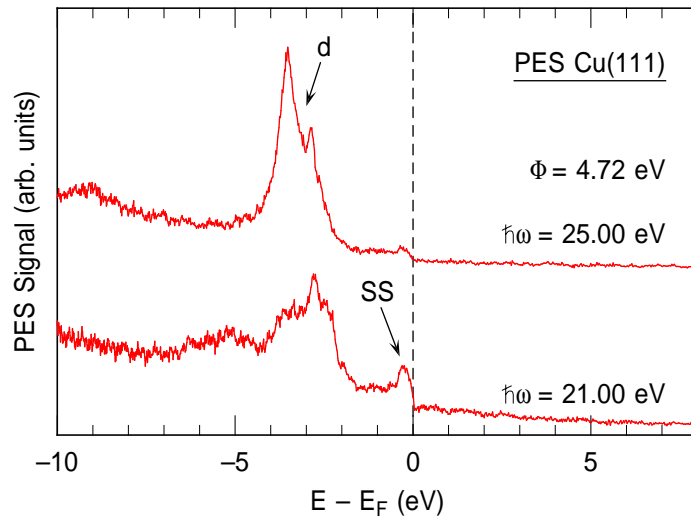


Abb. A.2: PES-Spektren der sauberen Cu(111)-Oberfläche bei Photonenenergien von $\hbar\omega = 21.00$ eV $\hbar\omega = 25.00$ eV, aufgetragen über der Grundzustandsenergie $E - E_F$. Das Fermi-niveau ist durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. Die Pfeile markieren den Shockley-Oberflächenzustand und die d-Bänder.

Oberfläche wurde hier ebenfalls relativ zu der des Ru(0001)-Kristalls bestimmt, kann aber auch durch die im unteren Spektrum sichtbare Fermikante ermittelt werden. Es ergibt sich $\Phi_{\text{Cu(111)}} = 4.72 \pm 0.3$ eV, was damit sehr gut mit dem durch 2PPE ermittelten Wert übereinstimmt. Bei $\hbar\omega = 25.00$ eV werden die d-Bänder des Kupfers als Doppelpeak zwischen $E - E_F \approx -3.5$ eV und $E - E_F \approx -2.8$ eV sichtbar [258,

[259](#)]. Das Signal des Shockley-Oberflächenzustands ist hingegen bei $\hbar\omega = 21.00$ eV deutlich ausgeprägter. Seine Energie kann wegen der recht geringen energetischen Auflösung nur auf $E_{SS} - E_F = -0.28 \pm 0.6$ eV festgelegt werden. Dieser Wert ist bemerkenswerterweise noch etwas niedriger als jener, der aus den 2PPE-Messungen ermittelt werden konnte.

Anhang B

Abschätzung der Aufheizung der Cu(111) Probe durch Laserbeschuss

Gerade bei den 2PPE-Messungen an Heliumfilmen auf der Cu(111)-Oberfläche ist die Substrattemperatur T_s ein kritischer Parameter. Die Notwendigkeit eines Strahlungsschildes macht klar, dass die Absorption von elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren bzw. nah-infraroten Bereich diese derart erhöhen kann, dass keine stabile Heliumschicht mehr adsorbieren kann. Deshalb ist es wichtig zu wissen, inwiefern die Laserstrahlung zum Aufheizen des Substrats führt. Dies soll im Folgenden abgeschätzt werden.

B.1 Kontinuierliches Heizen

Zum einen besteht durch die mittlere Leistung \bar{P} der Laserstrahlung ein kontinuierlicher Energieeintrag, der *kontinuierliches Laserheizen* (oder auch *cw-Heizen*) genannt wird und der Kühlleistung des Kryostaten und thermischer Abstrahlung entgegensteht. Letztere ist aber bei einer Proben temperatur von $T_s = 1.2$ K zu vernachlässigen. Sind der Radius r_s und die Dicke d_s der Probe groß gegenüber dem Spotdurchmesser $2r_0$ des Lasers, kann man die Temperaturerhöhung $\Delta T_{s,cw}$ über den Wärmeabtransport in den Kristall hinein berechnen, der im thermischen Gleichgewicht dem Anteil der absorbierten Leistung P_{abs} entspricht. Für ein gaußförmiges Strahlprofil findet man mit der Wärmeleitfähigkeit κ_{Cu} als Ausdruck für die Temperaturerhöhung [260]

$$\Delta T_{s,cw} = \frac{P_{abs}}{\sqrt{\pi} r_0 \kappa_{Cu}} . \quad (B.1)$$

Die absorbierte Leistung

$$P_{abs} = (1 - R) \bar{P} \quad (B.2)$$

kann über die Reflektivität R anhand der Fresnelschen Formeln (siehe z.B. [261]) berechnet werden. Die dafür notwendigen Real- und Imaginärteile der komplexen Brechungsindizes $n + ik$ von Kupfer findet man in [262]. Für Photonenenergien von $\hbar\omega_{UV} = 4.6$ eV und $\hbar\omega_{VIS} = 2.3$ eV wurden danach $n_{Cu,UV} = 1.52$, $n_{Cu,VIS} = 1.04$,

$k_{\text{Cu,UV}} = 1.67$ und $n_{\text{Cu,VIS}} = 2.59$ eingesetzt. Für einen Einfallswinkel von $\theta = 80^\circ$ zur Oberflächennormalen und p-polarisiertes Licht erkennt man das mit $R_{\text{p,UV}} = 55\%$ und $R_{\text{p,VIS}} = 56\%$ jeweils fast die Hälfte der Laserleistung absorbiert wird, die typischerweise bei $\bar{P} = 50 \mu\text{W}$ liegt. Als Spotgröße des sichtbaren Strahls konnte in früheren Messungen zu $r_{0,\text{VIS}} = 85 \mu\text{m}$ bestimmt werden [201], die des UV-Strahls wird auf $r_{0,\text{VIS}} = 50 \mu\text{m}$ eingeschätzt. Mit der Wärmeleitfähigkeit $\kappa_{\text{Cu}} \approx 343 \text{ W/m K}$ von Kupfer bei einer Temperatur von $T_s = 1.2 \text{ K}$ [263] kommt man somit auf Temperaturanstiege von

$$\Delta T_{\text{s,cw,UV}} = 368 \mu\text{K} \quad (\text{B.3})$$

$$\Delta T_{\text{s,cw,VIS}} = 210 \mu\text{K} , \quad (\text{B.4})$$

was selbst gegenüber der tiefen Proben temperatur sehr geringe Werte sind.

B.2 Pulsheizen

Neben dem kontinuierlichen Wärmeeintrag ist bei ultrakurz gepulsten Lasern im Femtosekundenbereich zu beachten, dass die auf diesen Zeitskalen kurzzeitig eine sehr hohe Temperatur der Probenoberfläche erreicht werden kann. Man muss also das sogenannte *Pulsheizen* berücksichtigen. Dafür wird im Folgenden eine Obere Grenze des Temperaturanstiegs abgeschätzt, die im ungünstigsten Fall zu erwarten ist. Die Wärmekapazität $C(T)$ des Metallsubstrats setzt sich aus dem elektronischen und dem phononischen Anteil zusammen, für die man für Temperaturen, die weit unterhalb der Debye-Temperatur Θ_D liegen,

$$C(T) = C_e(T) + C_{\text{ph}}(T) = \gamma T + AT^3 \quad (\text{B.5})$$

schreiben kann [264]. Dies ist mit $\Theta_{D,\text{Cu}} = 343 \text{ K}$ für die Cu(111)-Probe [265] bei $T_s = 1.2 \text{ K}$ sicherlich erfüllt. Die Anregung der Elektronen durch einen Laserimpuls geschieht dabei quasi instantan. Die Thermalisierung des angeregten Elektronensystems im Rahmen eines Zweitemperatur-Modells [266], bei der thermische Energie auf das Gitter übertragen wird, erfolgt dann je nach Laserfluenz F auf der Zeitskala von etwa $\tau = 1$ bis 4 ps [267]. Da die Diffusionslänge

$$l_{\text{diff}} = \sqrt{2D\tau} \quad (\text{B.6})$$

in dieser Zeitspanne relativ gering gegenüber dem Durchmesser des Laserspots ist, kann man davon ausgehen, dass die „heißen“ Elektronen vornehmlich senkrecht in den Kristall hineindiffundieren. Dabei ist $D = \kappa_{\text{Cu}}/C_e$ die Diffusionskonstante der Elektronen. Somit wird innerhalb der Zeitspanne τ bis zur Thermalisierung das Zy-

lindervolumen $V = \pi r_0^2 l_{\text{diff}}$ um den Energieeintrag E_{abs} aufgeheizt:

$$C V \Delta T = E_{\text{abs}} \quad (\text{B.7})$$

Zur Wärmekapazität C , welche hier gegenüber kleinen Temperaturänderungen als konstant angesehen wird und pro Einheitsvolumen definiert ist, tragen dann sowohl der elektronische als auch der Gitteranteil bei. Aus Gleichung B.7 ergibt sich folglich

$$\Delta T_{\text{s,pulse}} = \frac{E_{\text{abs}}}{C \pi r_0^2 l_{\text{diff}}} . \quad (\text{B.8})$$

Dabei ist zu beachten, dass sich die absorbierte Fluenz

$$F_{\text{abs}} = \frac{E_{\text{abs}}}{\pi r_0^2} = \frac{P_{\text{abs}} \ln(2)}{R_{\text{rep}} \pi r_0^2} \quad (\text{B.9})$$

auf die Fläche πr_0^2 bezieht und somit um den Faktor $\ln(2)$ gegenüber der absorbierten mittleren Leistung P_{abs} verringert ist, die im Leistungsmessgerät üblicherweise über nahezu das gesamte gaußförmige Spotprofil bestimmt wurde. Aus den Eckdaten der einzelnen Laserstrahlen kommt man für die absorbierten Fluenzen auf folgende Werte:

$$F_{\text{abs,UV}} = 1.77 \mu\text{J}/\text{cm}^2 \quad (\text{B.10})$$

$$F_{\text{abs,VIS}} = 0.61 \mu\text{J}/\text{cm}^2 \quad (\text{B.11})$$

Diese sind mit den kleinsten Fluenzen aus Referenz [267] vergleichbar, weswegen im Folgenden $\tau \approx 1$ ps angenommen werden kann. Die Wärmekapazität bei $T_s = 1.2$ K lässt sich mit $\gamma = 95 \text{ J}/\text{m}^3\text{K}^2$ und $A = 8.8 \text{ J}/\text{m}^3\text{K}^4$ [144, zitiert nach [268]] zu $C(1.2 \text{ K}) = 129.2 \text{ J}/\text{m}^3\text{K}$ bestimmen. Somit ergibt sich je Laserimpuls eine Temperaturerhöhung von

$$\Delta T_{\text{s,pulse,UV}} = 24.9 \text{ K} \quad (\text{B.12})$$

$$\Delta T_{\text{s,pulse,VIS}} = 8.3 \text{ K} . \quad (\text{B.13})$$

Diese sind zwar deutlich größer als die Temperaturanstiege durch kontinuierliches Heizen und liegen weit oberhalb der Desorptionstemperatur der Heliumschichten, spielen sich aber lediglich auf der Zeitskala von Pikosekunden ab.

Anhang C

Modellpotential zur Beschreibung der Bildpotentialzustände an Graphen auf Ru(0001)

In dieser Arbeit wurden zur Modellierung der experimentellen Ergebnisse der elektronischen Zustände an Oberflächen stets eindimensionale Modellpotentiale herangezogen. Diese wurden als analytische Funktionen in FORTRAN 77-Code umgesetzt und können in das von Berthold und Rebentrost entwickelte FORTRAN 77-Programm `image.f` [23, 144] eingebunden werden. Dieses löst die eindimensionale stationäre Schrödingergleichung mit dem Numerov-Verfahren (siehe z.B. [269]). Dabei kann es sowohl Oberflächenzustände und Bildpotentialzustände als auch Bildpotentialresonanzen berechnen. Je nach Modellpotential ist auch die Beschreibung von Adsorbatschichten auf Metallsubstraten möglich. Neben den Energieeigenwerten der Zustände werden deren Wellenfunktionen sowie die der Grund- und Endzustände für eine vordefinierte Laserwellenlänge ermittelt. Zur Ermittlung der entsprechenden Anregungs- und Emissionswahrscheinlichkeiten werden die Beträge der Dipolmatrixelemente μ_{kl} bestimmt. Außerdem wird der Überlapp der Wellenfunktion mit dem Metallfestkörper zur Abschätzung der Lebensdauer ausgegeben. Für eine detaillierte Beschreibung sei an dieser Stelle auf Referenz [144] verwiesen.

Für die Modellierung der Bildpotentialzustände an Graphen/Ru(0001) (vgl. Abschnitt 5.5.3) wurde im Zuge dieser Arbeit ein eindimensionales Modellpotential entwickelt. Der Ansatz besteht darin, dass sich das Metall und die Graphenschicht nur in sehr geringem Maße gegenseitig beeinflussen. Dies scheint für die H-Areale, in denen nur eine schwache Wechselwirkung zwischen Graphen und dem Ruthenium auftritt, durchaus gerechtfertigt, stellt aber durch die starke Wechselwirkung in den L-Arealen dort mit Sicherheit eine eher grobe Näherung dar. Unter dieser Annahme lassen sich die Potentiale der Einzelsysteme des Rutheniums und des Graphens additiv zusammensetzen. Des Weiteren finden noch zwei Korrekturen Anwendung, die ebenfalls additiv berücksichtigt werden. Zum einen wird der recht große Unterschied der Austrittsarbeit, der zwischen der Ru(0001)-Oberfläche und dem Graphen existiert, berücksichtigt. Zum anderen führt die wiederholte Reflexion der Spiegelladungen an den Oberflächen des Rutheniums und des Graphens für ein Elektron, dass sich in der

Grenzfläche dazwischen befindet, zu einer erheblichen Modifikation des Potentials, was ebenfalls berücksichtigt wird.

Eingangs wird in Abschnitt C.1 das Metallpotential beschrieben. Dabei wird auch das für die Beschreibung der sauberen Cu(111)-Oberfläche verwendete Potential kurz erläutert. In Abschnitt C.2 wird dann das Graphenpotential entwickelt. Im letzten Abschnitt C.3 werden die einzelnen Anteile dann zur Beschreibung des Gesamtsystems Graphen/Ru(0001) zusammengefügt.

C.1 Das Metallpotential

In dieser Arbeit wurde für die Beschreibung der eindimensionalen Modellpotentiale der reinen Metalloberflächen stets die Form nach Chulkov *et al.* gewählt [142]. Dieses konnte in der Vergangenheit erfolgreich zur Beschreibung der Bildpotentialzustände als auch Shockley-artige Oberflächenzustände bzw. -resonanzen eingesetzt werden [143]. Im Gegensatz zu dem atomar korrigierten Modellpotential und dem Kontinuumsmodell wird die Divergenz des Bildpotentials an der Spiegelebene z_{im} nicht durch schlichtes Abschneiden gelöst, sondern ein stetig differenzierbarer Übergang vom Metall- zum Bildpotential generiert. Die allgemeine Form des Potentials, welches in vier Bereiche unterteilt ist, lautet in atomaren Einheiten ($e \rightarrow 1$, $z \rightarrow z/a_0$)

$$V_{\text{met}}(z) = \begin{cases} -A_{10} + A_1 \cos\left(\frac{2\pi}{d_{\text{met}}}z\right) & \text{für } z \leq D & \text{(C.1)} \\ -A_{20} + A_2 \cos(\beta(z-D)) & \text{für } D < z \leq z_1 & \text{(C.2)} \\ -A_3 e^{-\alpha(z-z_1)} & \text{für } z_1 < z \leq z_{\text{im}} & \text{(C.3)} \\ \frac{e^{-\lambda(z-z_{\text{im}})} - 1}{4(z-z_{\text{im}})} & \text{für } z_{\text{im}} < z & \text{(C.4)} \end{cases}$$

Es ist über die Parameter A_1 , A_{10} , A_2 , A_{20} , A_3 , α , β , λ , d_{met} , D , z_1 und z_{im} definiert, von denen aber nur fünf unabhängig sind. Zweckmäßig werden dafür A_1 , A_{10} , A_2 , β und d_{met} gewählt. Die Modellierung des Potentials des Metalls wird, analog der Gleichung 2.10, im Bild quasifreier Elektronen durch eine Kosinusfunktion ausgedrückt, deren Periode durch den Gitterebenenabstand d_{met} gegeben ist. Dieses Modell stellt sicherlich für das Halbedelmetall Kupfer eine deutlich bessere Beschreibung dar als für das Übergangsmetall Ruthenium, bei dem der Einfluss der d-Elektron damit völlig vernachlässigt wird. Wie in den folgenden Abschnitten aber klar werden wird, ist für die Modellbeschreibung des Systems Graphen/Ru(0001) im Wesentlichen die Reproduktion der Volumenbandlücke wichtig.

Wie in Abbildung C.1 (a) und (b) am Beispiel der sauberen Cu(111)- und Ru(0001)-Oberfläche gezeigt ist, stellt $A_{10} = \Phi_{\text{met}} + V_0$ den Offset und $A_1 = 2V_g$ die Amplitude dieser Funktion dar. Zur Vereinfachung wurde die oberste Lage der Metallatome auf

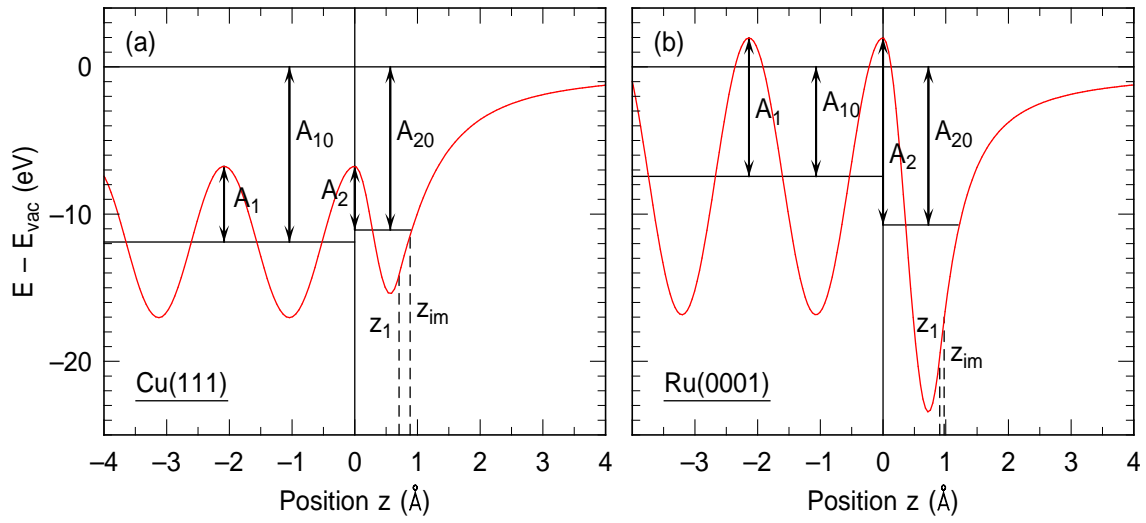


Abb. C.1: Modellpotential für die (a) Cu(111)- und (b) Ru(0001)-Oberfläche nach Chulkov *et al.* [142, 143].

$D = 0$ gewählt und die Vorzeichen der Parameter A_{10} und A_3 gegenüber Referenz [143] geändert, damit alle Parameter positiv sind.

Im Bereich oberhalb der letzten Metallatomlage wird im Bereich $0 < z \leq z_1$ 5/4 einer Halbschwingung des mit β modifizierten Kosinuspotentials weitergeführt. Daran knüpft der dritte Term C.3 an und führt das Potential vom Punkt z_1 zur Spiegelebene z_{im} in das modifizierte Bildpotential aus Gleichung C.4 über, welches für $z \rightarrow \infty$ gegen die Form aus Gleichung 2.2 konvergiert. Für kleine Abstände z gewinnt hingegen der exponentielle Term an Einfluss, wodurch das Potential dort näherungsweise die Form des Austausch-Korrelations-Potentials $V_{XC}(z)$ der Dichtefunktionaltheorie wiedergibt, dass eher auf kleinen Längenskalen oberhalb der Oberfläche eine gute Beschreibung darstellt [169]. Die übrigen Parameter ergeben sich dann sukzessive aus der Stetigkeitsbedingung des Potentials und dessen Ableitung nach z an den Übergabepunkten $z = 0$, z_1 und z_{im} :

$$z_1 = \frac{5\pi}{4\beta} \quad (C.5)$$

$$A_{20} = A_{10} - A_1 + A_2 \quad (C.6)$$

$$A_3 = A_{20} - A_2 \cos(\beta z_1) \quad (C.7)$$

$$\alpha = -\beta \sin(\beta z_1) \frac{A_2}{A_3} \quad (C.8)$$

$$z_{im} = z_1 - \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{\alpha}{2A_3} \right) \quad (C.9)$$

$$\lambda = 4A_3 \exp(-\alpha(z_{im} - z_1)) \quad (C.10)$$

In Tabelle C.1 sind die Parameter eingetragen, die für die Beschreibung der Cu(111) und Ru(0001)-Oberfläche herangezogen wurden. Der Wert für A_{10} für Cu(111) wurde gegenüber dem von $A_{10} = 11.895$ eV aus [143] verringert, um der geringeren experimentellen Austrittsarbeit Rechnung zu tragen.

Tab. C.1: Parameter der Modellpotentiale der Metalle: Lagenabstand d_{met} , Austrittsarbeit Φ_{met} , Potentialoffset A_{10} und -Amplituden A_1 und A_2 und Skalierungsfaktor β .

	d_{met} (a.u.)	Φ_{met} (eV)	A_{10} (eV)	A_1 (eV)	A_2 (eV)	β (a.u. ⁻¹)
Cu(111)	3.94 ¹	4.74	11.695	5.14 ¹	4.3279 ¹	2.9416 ¹
Ru(0001)	4.04	5.51	7.436	9.40	12.70	2.30

¹ [143]

Da das Programm `image.f` nicht für die Bestimmung Shockley-artiger Oberflächenresonanzen ausgelegt ist, die zur Festlegung der Parameter A_2 und β hilfreich sind, ist die Wahl dieser für Ru(0001) relativ frei. Darum wurden sie so gewählt, dass β , welches entscheidend für die Breite der Potentialmulde vor der Oberfläche ist, in einem Bereich liegt, für den die Spiegelebene z_{im} eine physikalisch sinnvolle Lage einnimmt. Diese wurde auf die Position der *Jellium*-Kante beim halben Lagenabstand $d_{\text{Ru}}/2$ oberhalb der letzten Atomlage gelegt. Dadurch kann zudem bei der Konstruktion des Modellpotentials für Graphen/Ru(0001) gewährleistet werden, dass sich die Spiegelebenen vom Metall und vom Graphen bei dem geringen Lagenabstand in den L-Arealen nicht überschneiden. Weiterhin wurden die Parameter dahingehen optimiert, dass die experimentellen Energien der ersten drei Bildpotentialzustände aus [95] und [128] bis auf wenige meV reproduziert werden können.

C.2 Das Graphenpotential

Die Entwicklung des eindimensionalen Modellpotentials für die Modellierung der Bildpotentialzustände an der freistehende Graphenschicht basiert auf der analytischen Beschreibung eines Hybrid-Potentials, welches von Silkin *et al.* zum diesem Zweck eingesetzt wurde [169]. Dieses basiert auf dem Austausch-Korrelations-Potential $V_{\text{XC}}(z)$, das in einer selbstkonsistenten Dichtefunktionalrechnungen im Rahmen der Näherung lokaler Dichte (LDA, *Local Density Approximation*) mit einer Basis aus ebenen Wellen für freistehendes Graphen berechnet wurde. Dieses stellt aber nur auf kleinen Längenskalen eine gute Beschreibung dar. Für größere Abstände wird die Form des Bildpotentials nicht korrekt wiedergegeben, weshalb die Rydberg-artige Serie der Bildpotentialzustände nicht korrekt beschrieben werden kann. Deshalb wurde von Silkin *et al.* für $z > 3$ a.u. ($\hat{=}$ 1.6 Å), ähnlich Gleichung C.4, ein modifiziertes Bildpotential (*Image-Tail*) an das Austausch-Korrelations-Potential stetig differenzierbar angeschlossen.

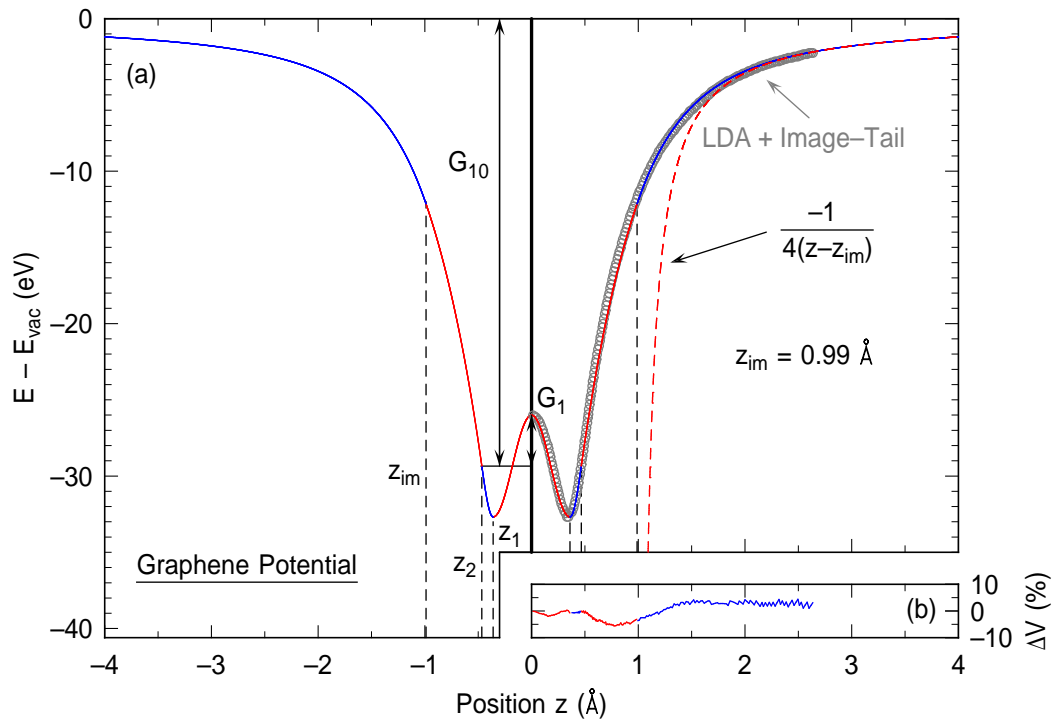


Abb. C.2: (a) eindimensionales Modellpotential für freistehendes Graphen. Zur besseren Abgrenzung der einzelnen Definitionsbereiche ist das Potential alternierend als rote und blaue Kurve dargestellt. Die Graphenebene befindet sich bei $z = 0 \text{ Å}$. Das reine Bildpotential ist durch eine rote gestrichelte Linie angedeutet. Zum Vergleich ist das LDA-Potential mit *Image-Tail* nach [169] durch dicke graue Datenpunkte gekennzeichnet. Die Abweichung dazu ist in (b) dargestellt.

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modellpotential $V_{\text{graph}}(z)$ nutzt zur Reproduktion des Hybridpotentials eine Form, die sich an derjenigen von Chulkov *et al.* anlehnt und ebenfalls stetig differenzierbar ist. Wie in Abbildung C.2 (a) zu sehen ist, wird die Potential-Kurve stückweise in vier Bereichen definiert:

$$V_{\text{graph}}(z) = \begin{cases} -G_{10} + G_1 \cos(\beta_1 |z|) & \text{für } 0 < |z| \leq |z_1| & \text{(C.11)} \\ -G_{20} - G_2 \cos(\beta_2 (|z| - |z_1|)) & \text{für } |z_1| < |z| \leq |z_2| & \text{(C.12)} \\ -G_3 e^{-\alpha(|z| - |z_2|)} & \text{für } |z_2| < |z| \leq |z_{\text{im}}| & \text{(C.13)} \\ \frac{e^{-\lambda(|z| - |z_{\text{im}}|)} - 1}{4(|z| - |z_{\text{im}}|)} & \text{für } |z_{\text{im}}| < |z| & \text{(C.14)} \end{cases}$$

Zur besseren Anpassung wird im Gegensatz zum Metallpotential im Bereich $0 < |z| \leq |z_1|$ nur eine Halbschwingung des Kosinusters (Gleichung C.11) beschrieben. Zwischen z_1 und z_2 wird noch eine Viertelschwingung mit einer um κ modifizierten Periode angeschlossen. Diese wird mit Term C.13 in das modifizierte Bildpotential

(Gleichung C.14) außerhalb der Spiegelebene z_{im} überführt. Es konvergiert ebenso wie in Referenz [169] für $|z| \rightarrow \infty$ gegen das normale Bildpotential $-1/4(|z| - |z_{\text{im}}|)$. Ein Vergleich mit Formel 2.2 zeigt, dass dabei von $\varepsilon \approx \infty$, also einer Metall-ähnlichen Polarisierbarkeit der Graphenschicht ausgegangen wird. Diese Annahme erscheint, wie es in den Grundlagen dieser Arbeit (vgl. Abschnitt 2.4.2) diskutiert wurde, sicherlich durch die hohe Ladungsträgermobilität des Graphens als gerechtfertigt.

Die freien Parameter beschränken sich auf den Potentialoffset $G_{10} = \Phi_g + V_0$, die Amplitude G_1 , den Breitenparameter der Potentialmulde $b = 2\pi/\beta_1$ und $\kappa = \beta_2/\beta_1$. Alle übrigen Parameter ergeben sich aus der Stetigkeitsforderung des Potentials und dessen Ableitung nach z an den Übergangspunkten zu

$$|z_1| = \frac{\pi}{\beta_1} = \frac{b}{2} \quad (\text{C.15})$$

$$|z_2| = \frac{\pi}{2\beta_2} + |z_1| \quad (\text{C.16})$$

$$G_2 \equiv G_1 \quad (\text{C.17})$$

$$G_{20} \equiv G_{10} \quad (\text{C.18})$$

$$G_3 = G_{20} \quad (\text{C.19})$$

$$\alpha = \beta_2 \frac{G_2}{G_3} \quad (\text{C.20})$$

$$|z_{\text{im}}| = |z_2| - \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{\alpha}{2G_3} \right) \quad (\text{C.21})$$

$$\lambda = 4G_3 \exp(-\alpha(|z_{\text{im}}| - |z_2|)) . \quad (\text{C.22})$$

Die Wahl der freien Parameter ist Tabelle C.2 zu entnehmen. Sie wurden so angepasst, dass das vorliegende analytische Potential das Potential von Silkin *et al.* möglichst gut reproduziert. Dazu wurde letzteres aus der Abbildung 1 in Referenz [169] entnommen und digitalisiert. Es ist im rechten Teil von Abbildung C.2 (a) als dicke graue Datenpunkte aufgetragen. Wie Abbildung C.2 (b) zeigt, beträgt die maximale Abweichung des analytischen Potentials dazu lediglich 6 %, was im Bereich der Ablesegenauigkeit der zugrunde liegenden Grafik liegen dürfte. Die Spiegelebenen kommen im Vergleich zum LDA+*Image-Tail*-Potential nicht bei $z = 0$ Å, sondern bei etwa $z = \pm 1$ Å zu liegen, was sinnvoll erscheint, da dies in etwa der Ausdehnung der π -Orbitale der Kohlenstoffatome entspricht [169].

Die Ergebnisse der Energien der Bildpotentialzustände relativ zum Vakuumniveau sind in Tabelle C.3 aufgelistet. Man kann erkennen, dass der ($n = 1^+$)-Zustand und die höheren Bildpotentialzustände sehr gut mit den Ergebnissen von Silkin *et al.* übereinstimmen, während die Energien der Zustände $n = 1^-$ und $n = 2^+$ eine geringe Abweichung um bis zu 16 % gegenüber diesen aufweisen. Dies liegt darin begründet, dass diese Zustände gerade dort das Maximum ihrer Wahrscheinlichkeitsdichte aufweisen, wo sich die beiden Potentiale am deutlichsten unterscheiden. Ferner sind in der

Tab. C.2: Parameter des Modellpotentials für Graphene: Lagenabstand d_g von Graphit, Breitenparameter b , Austrittsarbeit Φ_g , Potentialoffset G_{10} und -Amplitude G_1 und Skalierungsfaktor κ .

	d_g (a.u.)	b (a.u.)	Φ_g (eV)	G_{10} (eV)	G_1 (eV)	κ
Graphen	6.33 ¹	0.72	4.48 ²	29.3465	3.3360	1.70

¹ [270, 271] ² [171]

Tabelle die Quantendefekte a^\pm , die aus den Energien nach Gleichung 2.51 berechnet wurden. Man erkennt, dass diese der symmetrischen Serie der Bildpotentialzustände aufgrund der hohen Bindungsenergie stets negative Werte annehmen.

Tab. C.3: Vergleich der Ergebnisse der Energien relativ zum Vakuumniveau zwischen dem eindimensionalen Modellpotential für Graphene und dem LDA+*Image-Tail*-Hybridpotential. Zusätzlich sind die aus den Energien berechneten Quantendefekte a^\pm angegeben.

	1 ⁺	1 ⁻	2 ⁺	2 ⁻	3 ⁺	3 ⁻
$E_n^\pm - E_{\text{vac}}$ (eV)						
1D-Potential	-1.46	-0.60	-0.28	-0.18	-0.11	-0.08
LDA+ <i>Image-Tail</i> ¹	-1.47	-0.72	-0.25	-0.19	-0.11	-0.07
a^\pm						
1D-Potential	-0.237	0.191	-0.257	0.174	-0.220	0.260
LDA+ <i>Image-Tail</i>	-0.239	0.087	-0.156	0.116	-0.220	0.485

¹ [169]

Zur Beschreibung von Graphenmultilagen bietet das Modellpotential im Prinzip die Möglichkeit, die Superposition der Monolagenpotentiale von beliebig vielen Graphenschichten im Abstand $d_g = 3.35$ Å bzw. 6.33 a.u. zu bilden. Davon wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch kein Gebrauch gemacht.

C.3 Komposition der Modellpotentiale

Ziel der Komposition der Modellpotentiale ist eine qualitative Beschreibung des Gesamtsystems Graphen/Ru(0001), die lediglich über die Variation des Abstands $d_{\text{Ru-g}}$ zwischen der letzten Atomlage des Rutheniums und den Kohlenstoffatomen der Graphenschicht charakterisiert werden kann. Dazu werden im Folgenden die Einzelpotentiale $V_{\text{met}}(z)$ des Rutheniums und $V_{\text{graph}}(z - z_g)$ des Graphens überlagert. Der Austrittsunterschied zwischen Graphen und der Ru(0001)-Oberfläche wird durch

$V_{\text{field}}(z)$ berücksichtigt. Die Potentialkorrektur $\delta V(z)$ beschreibt die wiederholte Reflexion der Spiegelladung an der Metall- und Graphenoberfläche. Man erhält dadurch folgende Form des Gesamtpotentials $V(z)$:

$$V(z) = V_{\text{met}}(z) + V_{\text{graph}}(z - z_g) + V_{\text{field}}(z) + \delta V(z) \quad (\text{C.23})$$

Die Lage der letzten Rutheniumschicht befindet sich hier bei $z = 0 \text{ \AA}$, die Graphenschicht genau bei $z_g = d_{\text{Ru-g}}$. Zusätzlich werden als Korrektur noch die zwei Terme $V_{\text{field}}(z)$ und $\delta V(z)$ addiert. $V_{\text{field}}(z)$ dient der Berücksichtigung des Austrittsunterschieds zwischen der sauberen und der graphenbedeckten Ru(0001)-Oberfläche. Dieser wird durch eine recht komplexe Struktur von Oberflächendipolen hervorgerufen, die durch die Ladungsverteilung in den unterschiedlichen Arealen entstehen [272]. Um die Anzahl der freien Parameter des Modellsystems nicht unnötig zu erhöhen, wurde der Austrittsunterschied $\Delta\Phi$ daher in erster Näherung durch einen linear abfallenden Potentialverlauf zwischen den letzten Rutheniumatomen und den Kohlenstoffatomen berücksichtigt:

$$V_{\text{field}}(z) = \begin{cases} \Delta\Phi & \text{für } z \leq 0 \\ \Delta\Phi \left(1 - \frac{z}{z_g}\right) & \text{für } 0 < z \leq z_g \\ 0 & \text{für } z_g < z \end{cases} \quad (\text{C.24})$$

Dabei ist zu beachten, dass die Austrittsarbeit des Gesamtsystems von z_g abhängt. Es zeigt sich, dass sich die experimentellen Werte in den L- und H-Arealen von $\Phi_{\text{g/Ru(0001),L}} = 4.00 \text{ eV}$ und $\Phi_{\text{g/Ru(0001),H}} = 4.24 \text{ eV}$ im Rahmen des Fehlers sehr gut über den inversen Abstand z_g^{-1} beschreiben lassen, wodurch eine Konvergenz für sehr große Abstände gegen die Austrittsarbeit des Graphens von $\Phi_g = 4.48 \text{ eV}$ [171] gewährleistet ist:

$$\Phi_{\text{g/Ru(0001)}}(z_g) = \Phi_g - \frac{1}{z_g} \text{ eV \AA} \quad (\text{C.27})$$

Der zweite Korrekturterm [273]

$$\delta V(z) = \frac{1}{4} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2}{k z_g} - \frac{1}{(k+1) z_g - z} - \frac{1}{k z_g + z} \quad (\text{C.28})$$

berücksichtigt die wiederholten Spiegelungen der Bildladungen an der Metall- und Graphenoberfläche, wie sie in Abbildung C.3 veranschaulicht ist. Um eine Stetigkeit des Gesamtpotentials zu gewährleisten, wurden für diesen Korrekturterm die Spiegelbenen auf die letzte Rutheniumlage und die Graphenlage gesetzt. Das Maximum der Korrektur erhält man genau in der Mitte zwischen diesen bei $z = z_g/2$. Der Absolutwert des klassischen Bildpotentials ergibt sich dort zu einem verblüffend einfachen

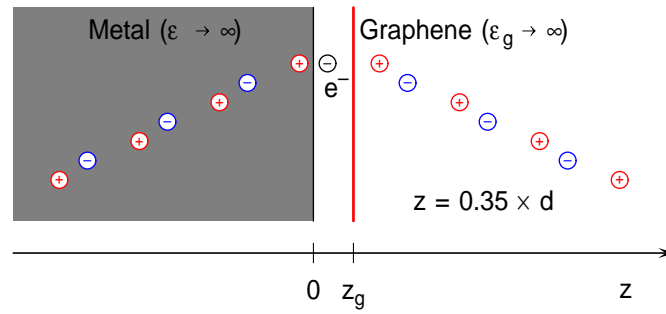


Abb. C.3: Schema der wiederholten Spiegelungen der Bildladungen an der Metall- (schwarz) und Graphenoberfläche (rot) für den Fall einer sehr hohen Polarisierbarkeit des Graphens ($\varepsilon_g \rightarrow \infty$). Die Bildladungen der Bildladungen sind jeweils um eine Zeile tiefer gesetzt. Das Elektron befindet sich bei $z = 0.35 \times z_g$.

Ausdruck [273]:

$$\left[-\frac{1}{4z} - \frac{1}{4(z_g - z)} + \delta V(z) \right] (z = z_g/2) = -\frac{\ln(2)}{z_g} = -\frac{9.981 \text{ eV}}{z_g [\text{\AA}]} \quad (\text{C.29})$$

Die relative Änderung des Potentials beträgt dort für nicht zu kleine z_g stets etwa 30 % des Werts ohne wiederholte Spiegelung. Für sehr kleine z_g beginnt das Potential dann vom eigentlichen Coulomb-Potential deutlich abzuweichen. Die Korrektur führt insgesamt zu einer Verringerung der Potentialtiefe. Der relative Fehler im Falle einer endlichen Summe über k_{\max} Terme in Gleichung C.28 gegenüber der Summation über unendlich viele beträgt $\Delta\delta V(z) \leq 1/2 k_{\max}$. Daraus folgt, dass für eine Genauigkeit des Potentials im Promillbereich ein Wert von $k_{\max} = 10^3$ ausreichend ist.

Grundsätzlich wird, der Argumentation aus Abschnitt C.2 folgend, davon ausgegangen, dass die hohe Polarisierbarkeit der Graphenschicht entlang der Oberfläche das Metallpotential vollständig abschirmen kann. Deshalb wird das Bildpotential der Ru(0001)-Oberfläche außerhalb der Graphenschicht auf $V_{\text{met}}(z > z_g) \equiv 0$ gesetzt. Zur Überprüfung der Auswirkung dieser Annahme wurde testweise der Durchgriff des elektrischen Feldes der Oberflächenladung des Rutheniums durch die Graphenschicht erlaubt, was über ein mit ε_g abgeschirmtes Bildpotential in der Vakuumregion berücksichtigt wurde. Es zeigt sich, dass durch das zusätzliche attraktive Potential dort lediglich die Schwerpunkte der Wahrscheinlichkeitsdichten geringfügig weiter im Vakuum liegen und die Bindungsenergien leicht ansteigen. Des Weiteren wird auch das Graphenpotential wegen der Abschirmung durch die Metallelektronen an der obersten Rutheniumatomlage auf $V_{\text{graph}}(z < 0) \stackrel{!}{=} 0$ gesetzt.

Um die Stetigkeit der stückweise definierten Funktion zu erhalten, werden im letzten Schritt die Potentialsprünge durch das Abschneiden der Potentiale und der Korrekturterme bei $z = 0 \text{ \AA}$ und $z = z_g$ ausgeglichen. Dazu werden die Offsets A_{20}

und G_{10} und der Amplituden A_2 und G_1 der letzten Halbschwingungen sowohl an der Metalloberfläche als auch an der inneren Oberfläche der Graphenschicht ($0 \leq z \leq z_g$) modifiziert:

$$A_{20} \rightarrow A_{20} + \Delta A/2 \quad (\text{C.30})$$

$$A_2 \rightarrow A_2 + \Delta A/2 \quad (\text{C.31})$$

$$G_{10} \rightarrow G_{10} + \Delta G/2 \quad (\text{C.32})$$

$$G_1 \rightarrow G_1 + \Delta G/2 \quad (\text{C.33})$$

$$\Delta A = V_{\text{graph}}(z = 0) + V_{\text{field}}(z = 0) + \delta V(z = 0) \quad (\text{C.34})$$

$$\Delta G = V_{\text{met}}(z = z_g) + V_{\text{field}}(z = z_g) + \delta V(z = z_g) \quad (\text{C.35})$$

Der Verlauf des Gesamtpotentials ist in Abbildung C.4 beispielhaft für einen Abstand von $d_{\text{Ru-g}} = 5.0 \text{ \AA}$ gezeigt.

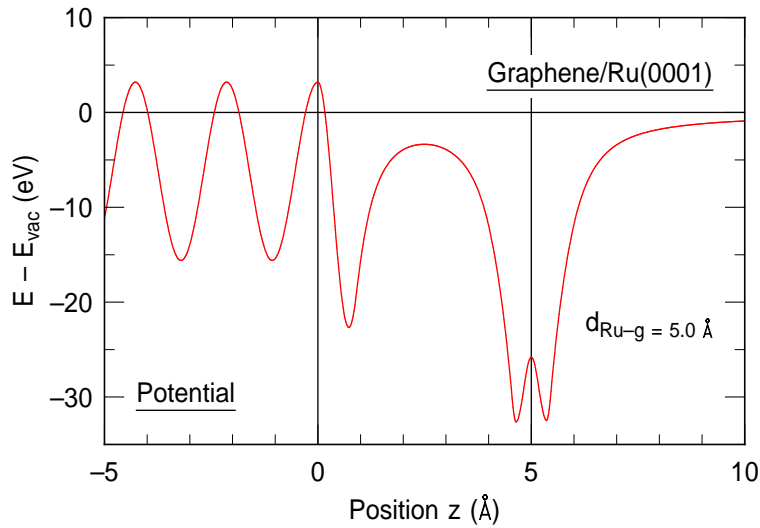


Abb. C.4: Eindimensionales Gesamtpotential für einen Lagenabstand von $d_{\text{Ru-g}} = 5.0 \text{ \AA}$. Die oberste Atomlage des Rutheniums befindet sich bei $z = 0 \text{ \AA}$, die Graphenschicht entsprechend bei $z = 5.0 \text{ \AA}$.

Literaturverzeichnis

- [1] P. M. Echenique, R. Berndt, E. V. Chulkov, T. Fauster, A. Goldmann, and U. Höfer, *Decay of electronic excitations at metal surfaces*, Surf. Sci. Rep. **52**, 219 (2004).
- [2] W. T. Sommer, *Liquid Helium as a Barrier to Electrons*, Phys. Rev. Lett. **12**, 271 (1964).
- [3] E. M. Cole and H. M. Cohen, *Image-Potential-Induced Surface Bands in Insulators*, Phys. Rev. Lett. **23**, 1238 (1969).
- [4] W. M. Cole, *Properties of Image-Potential-Induced Surface States of Insulators*, Phys. Rev. B **2**, 4239 (1970).
- [5] V. B. Shikin, *Motion of Helium Ions near a Vapor-Liquid Surface*, Soviet Physics JETP-USSR **31**, 936 (1970).
- [6] C. C. Grimes and T. R. Brown, *Direct Spectroscopic Observation of Electrons in Image-Potential States Outside Liquid Helium*, Phys. Rev. Lett. **32**, 280 (1974).
- [7] E. Wigner, *On the Interaction of Electrons in Metals*, Physical Review **46**, 1002 (1934).
- [8] R. Crandall and R. Williams, *Crystallization of electrons on the surface of liquid helium*, Phys. Lett. A **34**, 404 (1971).
- [9] C. C. Grimes and G. Adams, *Evidence for a Liquid-to-Crystal Phase-Transition in a Classical, 2-Dimensional Sheet of Electrons*, Phys. Rev. Lett. **42**, 795 (1979).
- [10] P. M. Echenique and J. B. Pendry, *The Existence and Detection of Rydberg States at Surfaces*, Journal of Physics C-Solid State Physics **11**, 2065 (1978).
- [11] V. Dose, W. Altmann, A. Goldmann, U. Kolac, and J. Rogozik, *Image-Potential States Observed by Inverse Photoemission*, Phys. Rev. Lett. **52**, 1919 (1984).
- [12] D. Straub and F. J. Himpsel, *Identification of Image-Potential Surface States on Metals*, Phys. Rev. Lett. **52**, 1922 (1984).

- [13] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess, and W. Steinmann, *2-Photon Photoemission Via Image-Potential States*, Phys. Rev. Lett. **55**, 300 (1985).
- [14] T. Fauster and W. Steinmann, in *Electromagnetic Waves: Recent Developments in Research*, edited by P. Halevi (North-Holland, Amsterdam, 1995), Vol. 2, pp. 347–411.
- [15] U. Höfer, I. L. Shumay, C. Reuß, U. Thomann, W. Wallauer, and T. Fauster, *Time-Resolved Coherent Photoelectron Spectroscopy of Quantized Electronic States on Metal Surfaces*, Science **277**, 1480 (1997).
- [16] E. Knoesel, A. Hotzel, and M. Wolf, *Temperature Dependence of Surface State Lifetimes, Dephasing Rates and Binding Energies on Cu(111) Studied with Time-Resolved Photoemission*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **88**, 577 (1998).
- [17] S. Link, H. A. Durr, and W. Eberhardt, *Lifetimes of Image-Potential States on the Pt(111) Surface Probed by Time-Resolved Two-Photon Photoemission Spectroscopy*, Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process. **71**, 525 (2000).
- [18] M. Weinelt, *Time-Resolved Two-Photon Photoemission from Metal Surfaces*, J. Phys.: Condens. Matter **14**, R1099 (2002).
- [19] M. Marks, K. Schubert, C. H. Schwalb, J. Güdde, and U. Höfer, *Quantum-beat spectroscopy of image-potential resonances*, Phys. Rev. B **84**, 245402 (2011).
- [20] M. Winter, E. V. Chulkov, and U. Höfer, *Trapping of image-potential resonances on free-electron-like metal surface*, Phys. Rev. Lett. **107**, 236801 (2011).
- [21] G. Perluzzo, G. Bader, L. G. Caron, and L. Sanche, *Direct Determination of Electron Band Energies by Transmission Interference in Thin-Films*, Phys. Rev. Lett. **55**, 545 (1985).
- [22] N. Schwentner, E. E. Koch, and J. Jortner, *Electronic Excitations in Condensed Rare Gases* (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- [23] W. Berthold, F. Rebentrost, P. Feulner, and U. Höfer, *Influence of Ar, Kr, and Xe layers on the energies and lifetimes of image-potential states on Cu(100)*, Appl. Phys. A **78**, 131 (2004).
- [24] N. Armbrust, *Untersuchung der Elektronendynamik in Bildpotentialzuständen an der neonbedeckten Cu(100)-Oberfläche mit zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2008.
- [25] N. Armbrust, J. Güdde, P. Feulner, and U. Höfer (unpublished).

- [26] J. E. Lilienfeld (Inventor), *Electric current control mechanism*, Patent CA272437 (A), (published Jul 1927).
- [27] J. Bardeen and W. H. Brattain, *The Transistor, A Semi-Conductor Triode*, Phys. Rev. **74**, 230 (1948).
- [28] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *The Rise of Graphene*, Nat. Mater. **6**, 183 (2007).
- [29] J. T. Grant and T. W. Haas, *A Study of Ru(0001) and Rh(111) Surfaces Using Leed and Auger Electron Spectroscopy*, Surf. Sci. **21**, 76 (1970).
- [30] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science **306**, 666 (2004).
- [31] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, *Two-dimensional atomic crystals*, P. Natl. Acad. Sci. USA **102**, 10451 (2005).
- [32] H. Wang, D. Nezich, J. Kong, and T. Palacios, *Graphene Frequency Multipliers*, IEEE Electr. Device. L. **30**, 547 (2009).
- [33] H. Wang, T. Taychatanapat, A. Hsu, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, and T. Palacios, *BN/Graphene/BN Transistors for RF Applications*, IEEE Electr. Device. L. **32**, 1209 (2011).
- [34] X. Yang, G. Liu, A. A. Balandin, and K. Mohanram, *Triple-Mode Single-Transistor Graphene Amplifier and Its Applications*, ACS Nano **4**, 5532 (2010).
- [35] J. Moon, D. Curtis, S. Bui, M. Hu, D. Gaskill, J. Tedesco, P. Asbeck, G. Jernigan, B. VanMil, R. Myers-Ward, C. Eddy, P. Campbell, and X. Weng, *Top-Gated Epitaxial Graphene FETs on Si-Face SiC Wafers With a Peak Transconductance of 600 mS/mm*, IEEE Electr. Device. L. **31**, 260 (2010).
- [36] Y. Wu, Y.-m. Lin, A. A. Bol, K. A. Jenkins, F. Xia, D. B. Farmer, Y. Zhu, and P. Avouris, *High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon*, Nature **472**, 74 (2011).
- [37] L. Liao, Y.-C. Lin, M. Bao, R. Cheng, J. Bai, Y. Liu, Y. Qu, K. L. Wang, Y. Huang, and X. Duan, *High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate*, Nature **467**, 305 (2010).
- [38] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, and P. Avouris, *100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene*, Science **327**, 662 (2010).

- [39] Y.-M. Lin, A. Valdes-Garcia, S.-J. Han, D. B. Farmer, I. Meric, Y. Sun, Y. Wu, C. Dimitrakopoulos, A. Grill, P. Avouris, and K. A. Jenkins, *Wafer-Scale Graphene Integrated Circuit*, Science **332**, 1294 (2011).
- [40] A. Hsu, H. Wang, K. K. Kim, J. Kong, and T. Palacios, *Impact of Graphene Interface Quality on Contact Resistance and RF Device Performance*, IEEE Electr. Device. L. **32**, 1008 (2011).
- [41] F. Xia, V. Perebeinos, Y.-m. Lin, Y. Wu, and P. Avouris, *The origins and limits of metal-graphene junction resistance*, Nat. Nanotechnol. **6**, 179 (2011).
- [42] B. Borca, S. Barja, M. Garnica, D. Sanchez-Portal, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, C. F. Hermanns, J. J. Hinarejos, A. L. V. de Parga, A. Arnau, P. M. Echenique, and R. Miranda, *Potential Energy Landscape for Hot Electrons in Periodically Nanostructured Graphene*, Phys. Rev. Lett. **105**, 036804 (2010).
- [43] H. G. Zhang, H. Hu, Y. Pan, J. H. Mao, M. Gao, H. M. Guo, S. X. Du, T. Greber, and H. J. Gao, *Graphene Based Quantum Dots*, J. Phys.-Condes. Matter **22**, 302001 (2010).
- [44] V. B. Shikin and S. S. Nazin, *Energy of a single electron in gaseous media*, Low Temperature Physics **33**, 630 (2007).
- [45] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band VIII: Elektrodynamik der Kontinua* (Akademie-Verlag, Berlin, 1982).
- [46] J. Güdde and U. Höfer, *Femtosecond time-resolved studies of image-potential states at surfaces and interfaces of rare-gas adlayers*, Prog. Surf. Sci. **80**, 49 (2005).
- [47] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 77 ed., edited by D. R. Lide (CRC Press, Boca Raton, 1996).
- [48] M. W. Cole, *Electronic Surface States of a Dielectric Film on a Metal Substrate*, Phys. Rev. B **3**, 4418 (1971).
- [49] R. W. Schoenlein, J. G. Fujimoto, G. L. Eesley, and T. W. Capehart, *Femtosecond Studies of Image-Potential Dynamics in Metals*, Phys. Rev. Lett. **61**, 2596 (1988).
- [50] T. Fauster, M. Weinelt, and U. Höfer, *Quasi-elastic scattering of electrons in image-potential states*, Prog. Surf. Sci. **82**, 224 (2007).
- [51] P. M. Echenique, J. M. Pitarke, E. Chulkov, and V. M. Silkin, *Image-Potential-Induced States at Metal Surfaces*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **126**, 163 (2002).

- [52] N. V. Smith, *Phase Analysis of Image States and Surface States Associated with Nearly-Free-Electron Band Gaps*, Phys. Rev. B **32**, 3549 (1985).
- [53] E. T. Goodwin, *Electronic states at the surfaces of crystals I. The approximation of nearly free electrons*, Proc. Cambridge Philos. Soc. **35**, 205 (1939).
- [54] W. Shockley, *On the Surface States Associated with a Periodic Potential*, Physical Review **56**, 317 (1939).
- [55] A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [56] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976).
- [57] I. Tamm, *Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen*, Phys. Z. Soviet Union **1**, 733 (1932).
- [58] S. D. Kevan, *Evidence for a New Broadening Mechanism in Angle-Resolved Photoemission from Cu(111)*, Phys. Rev. Lett. **50**, 526 (1983).
- [59] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hüfner, *Direct Measurements of the L-Gap Surface States on the (111) Face of Noble Metals by Photoelectron Spectroscopy*, Phys. Rev. B **63**, 115415 (2001).
- [60] J. B. Pendry and S. J. Gurman, *Theory of Surface States - General Criteria for their Existence*, Surf. Sci. **49**, 87 (1975).
- [61] P. M. Echenique and M. E. Uranga, *Image Potential States at Surfaces*, Surf. Sci. **247**, 125 (1991).
- [62] E. McRae and M. Kane, *Calculations on the effect of the surface potential barrier in LEED*, Surf. Sci. **108**, 435 (1981).
- [63] S. Papadua, M. Persson, and L. A. Salmi, *Image-Potential-Induced Resonances at Free-Electron-Like Metal-Surfaces*, Phys. Rev. B **41**, 10237 (1990).
- [64] I. L. Shumay, U. Höfer, U. Thomann, C. Reuß, W. Wallauer, and T. Fauster, *Lifetimes of image-potential states on Cu(100) and Ag(100) surfaces measured by femtosecond time-resolved two-photon photoemission*, Phys. Rev. B **58**, 13974 (1998).
- [65] E. V. Chulkov, A. G. Borisov, J. P. Gauyacq, D. Sanchez-Portal, V. M. Silkin, V. P. Zhukov, and P. M. Echenique, *Electronic Excitations in Metals and at Metal Surfaces*, Chem. Rev. **106**, 4160 (2006).

- [66] P. M. Echenique, J. Osma, M. Machado, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, and J. M. Pitarke, *Surface-State Electron Dynamics in Noble Metals*, Prog. Surf. Sci. **67**, 271 (2001).
- [67] P. M. Echenique, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov, and A. Rubio, *Theory of Inelastic Lifetimes of Low-Energy Electrons in Metals*, Chem. Phys. **251**, 1 (2000).
- [68] W. Berthold, P. Feulner, and U. Höfer, *Decoupling of image-potential states by Ar mono- and multilayers*, Chem. Phys. Lett. **358**, 502 (2002).
- [69] J. J. Quinn and R. A. Ferrell, *Electron Self-Energy Approach to Correlation in a Degenerate Electron Gas*, Physical Review **112**, 812 (1958).
- [70] D. F. Padowitz, W. R. Merry, R. E. Jordan, and C. B. Harris, *2-Photon Photoemission as a Probe of Electron Interactions with Atomically Thin Dielectric Films on Metal-Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **69**, 3583 (1992).
- [71] W. R. Merry, R. E. Jordan, D. F. Padowitz, and C. B. Harris, *Electrons at Metal-Insulator Interfaces .1. The Effect of Xe Monolayers on the Image Potential States of Ag(111)*, Surf. Sci. **295**, 393 (1993).
- [72] J. D. McNeil, R. L. Lingle, R. E. Jordan, D. F. Padowitz, and C. B. Harris, *Interfacial Quantum Well States of Xe and Kr Adsorbed on Ag(111)*, J. Chem. Phys. **105**, 3883 (1996).
- [73] J. D. McNeill, R. L. Lingle, N. H. Ge, C. M. Wong, R. E. Jordan, and C. B. Harris, *Dynamics and Spatial Distribution of Electrons in Quantum Wells at Interfaces Determined by Femtosecond Photoemission Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **79**, 4645 (1997).
- [74] M. Wolf, E. Knoesel, and T. Hertel, *Ultrafast Dynamics of Electrons in Image-Potential States on Clean and Xe-Covered Cu(111)*, Phys. Rev. B **54**, R5295 (1996).
- [75] A. Hotzel, G. Moos, K. Ishioka, M. Wolf, and G. Ertl, *Femtosecond Electron Dynamics at Adsorbate-Metal Interfaces and the Dielectric Continuum Model*, Appl. Phys. B **68**, 615 (1999).
- [76] R. L. Lingle, D. F. Padowitz, R. E. Jordan, J. D. McNeill, and C. B. Harris, *2-Dimensional Localization of Electrons at Interfaces*, Phys. Rev. Lett. **72**, 2243 (1994).
- [77] R. L. Lingle, N. H. Ge, R. E. Jordan, J. D. McNeill, and C. B. Harris, *Femtosecond Studies of Electron Tunneling at Metal-Dielectric Interfaces*, Chem. Phys. **205**, 191 (1996).

- [78] N. H. Ge, C. M. Wong, R. L. Lingle, J. D. McNeill, K. J. Gaffney, and C. B. Harris, *Femtosecond Dynamics of Electron Localization at Interfaces*, Science **279**, 202 (1998).
- [79] C. Gahl, U. Bovensiepen, C. Frischkorn, and M. Wolf, *Ultrafast Dynamics of Electron Localization and Solvation in Ice Layers on Cu(111)*, Phys. Rev. Lett. **89**, 107402 (2002).
- [80] U. Bovensiepen, *Ultrafast Electron Transfer, Localization and Solvation at Ice-Metal Interfaces: Correlation of Structure and Dynamics*, Prog. Surf. Sci. **78**, 87 (2005).
- [81] J. Stahler, C. Gahl, U. Bovensiepen, and M. Wolf, *Ultrafast Electron Dynamics at Ice-Metal Interfaces: Competition between Heterogeneous Electron Transfer and Solvation*, J. Phys. Chem. B **110**, 9637 (2006).
- [82] D. Velic, A. Hotzel, M. Wolf, and G. Ertl, *Electronic States of the C₆H₆/Cu(111) System: Energetics, Femtosecond Dynamics, and Adsorption Morphology*, J. Chem. Phys. **109**, 9155 (1998).
- [83] K. J. Gaffney, C. M. Wong, S. H. Liu, A. D. Miller, J. D. McNeill, and C. B. Harris, *Femtosecond Electron Dynamics at the Benzene/Ag(111) Interface*, Chem. Phys. **251**, 99 (2000).
- [84] K. Ishioka, C. Gahl, and M. Wolf, *Femtosecond Dynamics of Image Potential States of C₆F₆/Cu(111) Studied with Two-Photon Photoemission*, Surf. Sci. **454**, 73 (2000).
- [85] K. J. Gaffney, A. D. Miller, S. H. Liu, and C. B. Harris, *Femtosecond Dynamics of Electrons Photoinjected into Organic Semiconductors at Aromatic-Metal Interfaces*, J. Phys. Chem. B **105**, 9031 (2001).
- [86] G. Dutton, J. Pu, D. G. Truhlar, and X. Y. Zhu, *Lateral Confinement of Image Electron Wave Function by an Interfacial Dipole Lattice*, J. Chem. Phys. **118**, 4337 (2003).
- [87] C. H. Schwalb, S. Sachs, M. Marks, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach, and U. Höfer, *Electron Lifetime in a Shockley-Type Metal-Organic Interface State*, Phys. Rev. Lett. **101**, 146801 (2008).
- [88] S. Sachs, C. H. Schwalb, M. Marks, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach, and U. Höfer, *Electronic structure at the perylene-tetracarboxylic acid dianhydride/Ag(111) interface studied with two-photon photoelectron spectroscopy*, J. Chem. Phys. **131**, 144701 (2009).

- [89] M. Marks, N. L. Zaitsev, B. Schmidt, C. H. Schwalb, A. Schiögl, I. A. Nechaev, P. M. Echenique, E. V. Chulkov, and U. Höfer, *Energy shift and wavefunction overlap of metal-organic interface states*, Phys. Rev. B **84**, 081301 (2011).
- [90] M. Marks, C. Schmidt, C. H. Schwalb, T. Breuer, G. Witte, and U. Höfer, *Temperature Dependent Structural Phase Transition at the Perfluoropentacene/Ag(111) Interface*, J. Phys. Chem. **116**, 1904 (2011).
- [91] I. Y. A. Fugol, *Excitons in Rare-Gas Crystals*, Adv. Phys. **27**, 1 (1978).
- [92] H. Schlichting and D. Menzel, *High-Resolution, Wide-Range, Thermal-Desorption Spectrometry of Rare-Gas Layers - Sticking, Desorption-Kinetics, Layer Growth, Phase-Transitions, and Exchange Processes*, Surf. Sci. **272**, 27 (1992).
- [93] H. Schlichting and D. Menzel, *Techniques for Wide-Range, High-Resolution and Precision, Thermal-Desorption Measurements .1. Principles of Apparatus and Operation*, Surf. Sci. **285**, 209 (1993).
- [94] W. Berthold, I. L. Shumay, P. Feulner, and U. Höfer, in *Ultrafast Phenomena XI*, edited by T. Elsaesser, J. G. Fujimoto, D. A. Wiersma, and W. Zinth (Springer-Verlag, Berlin, 1998), pp. 330–332.
- [95] W. Berthold, U. Höfer, P. Feulner, and D. Menzel, *Influence of Xe adlayer morphology and electronic structure on image-potential state lifetimes of Ru(0001)*, Chem. Phys. **251**, 123 (2000).
- [96] P. Moroshkin, A. Hofer, and A. Weis, *Atomic and molecular defects in solid 4He* , Phys. Rep. **469**, 1 (2008).
- [97] S. Kossler, *Electronic Properties of Physisorbed Helium*, Dissertation, Technische Universität München, 2011.
- [98] J. R. Broomall, W. D. Johnson, and D. G. Onn, *Density dependence of the electron surface barrier for fluid ^3He and ^4He* , Phys. Rev. B **14**, 2819 (1976).
- [99] A. Damm, K. Schubert, J. Güdde, and U. Höfer, *Observation of the transition from image-potential states to resonances on Argon-covered Cu(111) and Ag(111) by time-resolved two-photon photoemission*, Phys. Rev. B **80**, 205425 (2009).
- [100] F. Forster, S. Hüfner, and F. Reinert, *Rare Gases on Noble-Metal Surfaces: An Angle-Resolved Photoemission Study with High Energy Resolution*, J. Phys. Chem. B **108**, 14692 (2004).
- [101] *Rare Gas Solids*, 1 ed., edited by M. L. Klein (Academic Press, London, 1976).

- [102] H. Hertz, *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung*, Ann. Phys.-Berlin **267**, 983 (1887).
- [103] W. Hallwachs, *Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper*, Ann. Phys.-Berlin **269**, 301 (1888).
- [104] W. Hallwachs, *Ueber die Electricirung von Metallplatten durch Bestrahlung mit electrischem Licht*, Ann. Phys.-Berlin **270**, 731 (1888).
- [105] P. Lenard, *Ueber die lichtelektrische Wirkung*, Ann. Phys.-Berlin **8**, 149 (1902).
- [106] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Ann. Phys.-Berlin **17**, 132 (1905).
- [107] J. Inglesfield and E. Plummer, in *Angle-Resolved Photoemission Theory and Current Applications*, Vol. 74 of *Studies in Surface Science and Catalysis*, edited by S. Kevan (Elsevier, Amsterdam, 1992), pp. 15 – 61.
- [108] F. Reinert and S. Hüfner, *Photoemission Spectroscopy - from Early Days to Recent Applications*, New J. Phys. **7**, 1 (2005).
- [109] E. G. McRae, *Surface-State Resonances in Low-Energy Electron Diffraction*, Surf. Sci. **25**, 491 (1971).
- [110] R. C. Jaklevic and L. C. Davis, *Band signatures in the low-energy-electron reflectance spectra of fcc metals*, Phys. Rev. B **26**, 5391 (1982).
- [111] M. Lindroos, H. Pfnur, and D. Menzel, *Theoretical and Experimental-Study of the Unoccupied Electronic Band-Structure of Ru(001) by Electron Reflection*, Phys. Rev. B **33**, 6684 (1986).
- [112] N. V. Smith and D. P. Woodruff, *Inverse Photoemission from Metal-Surfaces*, Prog. Surf. Sci. **21**, 295 (1986).
- [113] V. Dose, *Topics in Inverse Photoemission*, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 2032 (1987).
- [114] G. Binnig, K. H. Frank, H. Fuchs, N. Garcia, B. Reihl, H. Rohrer, F. Salvan, and A. R. Williams, *Tunneling Spectroscopy and Inverse Photoemission - Image and Field States*, Phys. Rev. Lett. **55**, 991 (1985).
- [115] H. Petek and S. Ogawa, *Femtosecond Time-Resolved Two-Photon Photoemission Studies of Electron Dynamics in Metals*, Prog. Surf. Sci. **56**, 239 (1997).
- [116] A. Hotzel, *Femtosekunden-Elektronendynamik der Adsorbat-bedeckten Cu(111)-Oberfläche*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1999.

- [117] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess, W. Steinmann, and N. V. Smith, *Effective Mass of Image-Potential States*, Phys. Rev. B **35**, 975 (1987).
- [118] T. Klamroth, P. Saalfrank, and U. Höfer, *Open-system density matrix approach to image-potential dynamics of electrons at Cu(100): Energy- and time-resolved two-photon-photo-emission spectra*, Phys. Rev. B **64**, 035420 (2001).
- [119] T. Meier, P. Thomas, and S. W. Koch, *Coherent Semiconductor Optics. From Basic Concepts to Nanostructure Applications*, 1st ed. (Springer, Berlin, 2006), schubert 11/07.
- [120] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 5/1: Quantenmechanik – Grundlagen*, Springer-Lehrbuch (Springer, Berlin, 2007).
- [121] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, 2nd ed. (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [122] K. Boger, M. Roth, M. Weinelt, T. Fauster, and P. G. Reinhard, *Linewidths in Energy-Resolved Two-Photon Photoemission Spectroscopy*, Phys. Rev. B **65**, 075104 (2002).
- [123] R. Loudon, *The quantum theory of light*, 2nd ed. (Oxford University Press, New York, 1983).
- [124] K. Schubert, *Ultraschnelle Ladungsträgerdynamik in Bildpotentialresonanzen und an Halbleiter-Isolator-Grenzflächen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2007.
- [125] M. Winter, *Bildpotentialresonanzen der Aluminium-(100)-Oberfläche*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2011.
- [126] C. Reuß, I. L. Shumay, U. Thomann, M. Kutschera, M. Weinelt, T. Fauster, and U. Höfer, *Control of the Dephasing of Image-Potential States by CO Adsorption on Cu(100)*, Phys. Rev. Lett. **82**, 153 (1999).
- [127] W. Berthold, *Zeitaufgelöste Zweiphotonenphotoemission an Si(111)7×7 mit Femtosekunden UV-Pulsen*, Diplomarbeit, Technische Universität München, October 1995.
- [128] C. Gahl, *Elektronentransfer- und Solvatisierungsdynamik in Eis adsorbiert auf Metalloberflächen*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2004.
- [129] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, and M. Katayama, *Surface Science - An Introduction*, 1. ed. (Springer, Berlin, 2003).
- [130] A. Goldmann, V. Dose, and G. Borstel, *Empty Electronic States at the (100), (110), and (111) Surfaces of Nickel, Copper, and Silver*, Phys. Rev. B **32**, 1971 (1985).

- [131] G. D. Kubiak, *Study of image potential surface states on Cu(111): Characterization of the $n = 1$ and $n = 2$ members via two-photon photoemission*, Surface Science **201**, L475 (1988).
- [132] D. A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the band structure of elemental solids* (Plenum Press, New York, 1986).
- [133] S. D. Kevan and R. H. Gaylord, *High-Resolution Photoemission-Study of the Electronic-Structure of the Noble-Metal (111) Surfaces*, Phys. Rev. B **36**, 5809 (1987).
- [134] P. O. Gartland and B. J. Slagsvold, *Transitions Conserving Parallel Momentum in Photoemission from (111) Face of Copper*, Phys. Rev. B **12**, 4047 (1975).
- [135] Q. Zhong, C. Gahl, and M. Wolf, *Two-Photon Photoemission Spectroscopy of Pyridine Adsorbed on Cu(111)*, Surf. Sci. **496**, 21 (2002).
- [136] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess, and W. Steinmann, *Hydrogenic Image-Potential States - a Critical-Examination*, Phys. Rev. B **33**, 5241 (1986).
- [137] D. Straub and F. J. Himpsel, *Spectroscopy of Image-Potential States with Inverse Photoemission*, Phys. Rev. B **33**, 2256 (1986).
- [138] J. Osma, I. Sarria, E. V. Chulkov, J. M. Pitarke, and P. M. Echenique, *Role of the Intrinsic Surface State in the Decay of Image States at a Metal Surface*, Phys. Rev. B **59**, 10591 (1999).
- [139] K. Schubert, A. Damm, S. V. Ereameev, M. Marks, M. Shibuta, W. Berthold, J. Güdde, A. G. Borisov, S. S. Tsirkin, E. V. Chulkov, and U. Höfer, *Momentum-resolved electron dynamics of image-potential states on Cu and Ag surfaces*, Phys. Rev. B **85**, 205431 (2012).
- [140] W. Berthold, U. Höfer, P. Feulner, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique, *Momentum-Resolved Lifetimes of Image-Potential States on Cu(100)*, Phys. Rev. Lett. **88**, 056805 (2002).
- [141] T. Fauster, C. Reuss, I. L. Shumay, and M. Weinelt, *Femtosecond Two-Photon Photoemission Studies of Image-Potential States*, Chem. Phys. **251**, 111 (2000).
- [142] E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique, *Image Potential States on Lithium, Copper and Silver Surfaces*, Surf. Sci. **391**, L1217 (1997).
- [143] E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique, *Image Potential States on Metal Surfaces: Binding Energies and Wave Functions*, Surf. Sci. **437**, 330 (1999).

- [144] W. Berthold, *Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie von Bildpotentialzuständen: Winkelabhängigkeit und Entkopplung durch Edeltgasschichten*, Dissertation, Technische Universität München, August 2001.
- [145] J. E. Houston, C. H. F. Peden, D. S. Blair, and D. W. Goodman, *Monolayer and multilayer growth of Cu on the Ru(0001) surface*, Surf. Sci. **167**, 427 (1986).
- [146] C. Ammer, K. Meinel, H. Wolter, A. Beckmann, and H. Neddermeyer, *High-Resolution Leed Analysis of Strained Cu Layers on Ru(0001)*, Surf. Sci. **375**, 302 (1997).
- [147] F. Calleja, V. M. Garcia-Suarez, J. J. Hinarejos, J. Ferrer, A. L. V. de Parga, and R. Miranda, *Relationship between strain and the surface electronic structure of Cu(111) films on Ru(0001): Theory and experiment*, Phys. Rev. B **71**, 125412 (2005).
- [148] C. Park, E. Bauer, and H. Poppa, *A re-examination of the Cu/Ru(0001) system*, Surf. Sci. **187**, 86 (1987).
- [149] S. Kneitz, J. Gemeinhardt, H. Koschel, G. Held, and H.-P. Steinrück, *Energy and temperature dependent sticking coefficients of CO on ultrathin copper layers on Ru(001)*, Surf. Sci. **433–435**, 27 (1999).
- [150] A. Chizmeshya and E. Zaremba, *The interaction of rare gas atoms with metal surfaces: a scattering theory approach*, Surf. Sci. **268**, 432 (1992).
- [151] T. Niedermayer, *Nichtthermische und thermische Desorption von Helium auf Pt(111)*, Dissertation, Technische Universität München, 2002.
- [152] T. Niedermayer, H. Schlichting, D. Menzel, S. H. Payne, and H. J. Kreuzer, *Photo- and Thermodesorption of Helium on Pt(111)*, Phys. Rev. Lett. **89**, 126101 (2002).
- [153] S. Kossler, *Physisorption von Helium auf Platin (111): Elektronische Anregungen*, Diplomarbeit, Technische Universität München, 2007.
- [154] G. Tanner, K. Richter, and J.-M. Rost, *The theory of two-electron atoms: between ground state and complete fragmentation*, Rev. Mod. Phys. **72**, 497 (2000).
- [155] T. Pelzer, G. Ceballos, F. Zbikowski, B. Willerding, K. Wandelt, U. Thomann, C. Reuss, T. Fauster, and J. Braun, *Electronic Structure of the Ru(0001) Surface*, J. Phys.-Condes. Matter **12**, 2193 (2000).
- [156] N. A. W. Holzwarth and J. R. Chelikowsky, *Bulk and Surface Electron-States in Ruthenium*, Solid State Commun. **53**, 171 (1985).

- [157] M. Lindroos, P. Hofmann, and D. Menzel, *Angle-Resolved Photoemission Determination of the Band-Structure of Ru(001)*, Phys. Rev. B **33**, 6798 (1986).
- [158] C. Bromberger, H. Jänsch, and D. Fick, *Determination of the coverage dependent work function for Li adsorbed on Ru(001)*, Surf. Sci. **506**, 129 (2002).
- [159] M. Lisowski, P. A. Loukakos, U. Bovensiepen, J. Stahler, C. Gahl, and M. Wolf, *Ultra-Fast Dynamics of Electron Thermalization, Cooling and Transport Effects in Ru(001)*, Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process. **78**, 165 (2004).
- [160] K. Wandelt, J. Hulse, and J. Küppers, *Site-selective adsorption of xenon on a stepped Ru(0001) surface*, Surf. Sci. **104**, 212 (1981).
- [161] D. Stradi, S. Barja, C. Díaz, M. Garnica, B. Borca, J. J. Hinarejos, D. Sánchez-Portal, M. Alcamí, A. Arnau, A. L. Vázquez de Parga, R. Miranda, and F. Martín, *Electron localization in epitaxial graphene on Ru(0001) determined by moiré corrugation*, Phys. Rev. B **85**, 121404 (2012).
- [162] J. Rogozik and V. Dose, *The role of the 2π level in CO chemisorption on metal surfaces*, Surf. Sci. Lett. **176**, L847 (1986).
- [163] C. Benndorf, E. Bertel, V. Dose, W. Jacob, N. Memmel, and J. Rogozik, *An Inverse Photoemission-Study of Co Adsorption on Clean and Potassium Promoted Ru(001)*, Surf. Sci. **191**, 455 (1987).
- [164] W. K. Siu and R. A. Bartynski, *Unoccupied Electronic Structure of Ru(0001)*, Phys. Rev. B **75**, 235427 (2007).
- [165] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*, Science **321**, 385 (2008).
- [166] T. A. Land, T. Michely, R. J. Behm, J. C. Hemminger, and G. Comsa, *Stm Investigation of Single Layer Graphite Structures Produced on Pt(111) by Hydrocarbon Decomposition*, Surf. Sci. **264**, 261 (1992).
- [167] P. R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*, Physical Review **71**, 622 (1947).
- [168] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *The Electronic Properties of Graphene*, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- [169] V. M. Silkin, J. Zhao, F. Guinea, E. V. Chulkov, P. M. Echenique, and H. Petek, *Image Potential States in Graphene*, Phys. Rev. B **80**, 121408 (2009).
- [170] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Quasiparticle Dynamics in Graphene*, Nat. Phys. **3**, 36 (2007).

- [171] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink, and P. J. Kelly, *Doping Graphene with Metal Contacts*, Phys. Rev. Lett. **101**, 026803 (2008).
- [172] S. Bose, V. M. Silkin, R. Ohmann, I. Brihuega, L. Vitali, C. H. Michaelis, P. Mallet, J. Y. Veuillen, M. A. Schneider, E. V. Chulkov, P. M. Echenique, and K. Kern, *Image Potential States as a Quantum Probe of Graphene Interfaces*, New J. Phys. **12**, 023028 (2010).
- [173] M. Zamkov, N. Woody, S. Bing, H. S. Chakraborty, Z. Chang, U. Thumm, and P. Richard, *Time-Resolved Photoimaging of Image-Potential States in Carbon Nanotubes*, Phys. Rev. Lett. **93**, 156803 (2004).
- [174] K. Schouteden, A. Volodin, D. A. Muzychenko, M. P. Chowdhury, A. Fonseca, J. B. Nagy, and C. Van Haesendonck, *Probing quantized image-potential states at supported carbon nanotubes*, Nanotechnology **21**, (2010).
- [175] B. E. Granger, P. Kral, H. R. Sadeghpour, and M. Shapiro, *Highly Extended Image States around Nanotubes*, Phys. Rev. Lett. **89**, 135506 (2002).
- [176] S. Segui, C. Celedón López, G. A. Bocan, J. L. Gervasoni, and N. R. Arista, *Tubular image states: General formulation and properties for metallic and nonmetallic nanotubes*, Phys. Rev. B **85**, 235441 (2012).
- [177] A. B. Preobrajenski, M. L. Ng, A. S. Vinogradov, and N. Martensson, *Controlling Graphene Corrugation on Lattice-Mismatched Substrates*, Phys. Rev. B **78**, 073401 (2008).
- [178] C. Busse, P. Lazić, R. Djemour, J. Coraux, T. Gerber, N. Atodiresei, V. Caciuc, R. Brako, A. T. N'Diaye, S. Blügel, J. Zegenhagen, and T. Michely, *Graphene on Ir(111): Physisorption with Chemical Modulation*, Phys. Rev. Lett. **107**, 036101 (2011).
- [179] B. Wang, M.-L. Bocquet, S. Marchini, S. Gunther, and J. Wintterlin, *Chemical origin of a graphene moire overlayer on Ru(0001)*, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 3530 (2008).
- [180] M.-C. Wu, Q. Xu, and D. W. Goodman, *Investigations of Graphitic Overlayers Formed from Methane Decomposition on Ru(0001) and Ru(11 $\bar{2}$ 0) Catalysts with Scanning Tunneling Microscopy and High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*, The Journal of Physical Chemistry **98**, 5104 (1994).
- [181] S. Marchini, S. Gunther, and J. Wintterlin, *Scanning Tunneling Microscopy of Graphene on Ru(0001)*, Phys. Rev. B **76**, 075429 (2007).

- [182] Y. Pan, D.-X. Shi, and H.-J. Gao, *Formation of graphene on Ru(0001) surface*, Chinese Phys. **1**, 3151 (2007).
- [183] Y. Pan, H. G. Zhang, D.-X. Shi, J. T. Sun, S. X. Du, F. Liu, and H.-J. Gao, *Highly Ordered, Millimeter-Scale, Continuous, Single-Crystalline Graphene Monolayer Formed on Ru*, Adv. Mater. **21**, 2777 (2009).
- [184] P. W. Sutter, J.-I. Flege, and E. A. Sutter, *Epitaxial graphene on ruthenium*, Nat. Mater. **7**, 406 (2008).
- [185] D. E. Jiang, M. H. Du, and S. Dai, *First Principles Study of the Graphene/Ru(0001) Interface*, J. Chem. Phys. **130**, 074705 (2009).
- [186] A. L. V. de Parga, F. Calleja, B. Borca, M. C. G. Passeggi, J. J. Hinarejos, F. Guinea, and R. Miranda, *Periodically Rippled Graphene: Growth and Spatially Resolved Electronic Structure*, Phys. Rev. Lett. **100**, 056807 (2008).
- [187] W. Moritz, B. Wang, M. L. Bocquet, T. Brugger, T. Greber, J. Wintterlin, and S. Gunther, *Structure Determination of the Coincidence Phase of Graphene on Ru(0001)*, Phys. Rev. Lett. **104**, 136102 (2010).
- [188] D. Martoccia, P. R. Willmott, T. Brugger, M. Bjorck, S. Gunther, C. M. Schleputz, A. Cervellino, S. A. Pauli, B. D. Patterson, S. Marchini, J. Wintterlin, W. Moritz, and T. Greber, *Graphene on Ru(0001): A 25x25 Supercell*, Phys. Rev. Lett. **101**, 126102 (2008).
- [189] D. Martoccia, M. Bjorck, C. M. Schleputz, T. Brugger, S. A. Pauli, B. D. Patterson, T. Greber, and P. R. Willmott, *Graphene on Ru(0001): A Corrugated and Chiral Structure*, New J. Phys. **12**, 043028 (2010).
- [190] B. Wang, M. L. Bocquet, S. Guenther, and J. Wintterlin, *Comment on “Periodically Rippled Graphene: Growth and Spatially Resolved Electronic Structure”*, Phys. Rev. Lett. **101**, 099703 (2008).
- [191] T. Brugger, S. Gunther, B. Wang, J. H. Dil, M. L. Bocquet, J. Osterwalder, J. Wintterlin, and T. Greber, *Comparison of Electronic Structure and Template Function of Single-Layer Graphene and a Hexagonal Boron Nitride Nanomesh on Ru(0001)*, Phys. Rev. B **79**, 045407 (2009).
- [192] P. Sutter, M. S. Hybertsen, J. T. Sadowski, and E. Sutter, *Electronic Structure of Few-Layer Epitaxial Graphene on Ru(0001)*, Nano Lett. **9**, 2654 (2009).
- [193] F. J. Himpsel, K. Christmann, P. Heimann, D. E. Eastman, and P. J. Feibelman, *Adsorbate Band Dispersions for C on Ru(0001)*, Surf. Sci. **115**, L159 (1982).

- [194] H. G. Zhang and T. Greber, *Comment on „Potential Energy Landscape for Hot Electrons in Periodically Nanostructured Graphene“*, Phys. Rev. Lett. **105**, 219701 (2010).
- [195] B. Borca, S. Barja, M. Garnica, D. Sanchez-Portal, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, C. F. Hermanns, J. J. Hinarejos, A. L. V. de Parga, A. Arnau, P. M. Echenique, and R. Miranda, *Comment on "Potential Energy Landscape for Hot Electrons in Periodically Nanostructured Graphene"Reply*, Phys. Rev. Lett. **105**, 219702 (2010).
- [196] *Handbook of thermophysical properties of solid materials*, edited by A. Goldsmith, T. E. Waterman, and H. J. Hirschhorn (The Macmillan Comp., New York, 1961).
- [197] H. Schlichting and D. Menzel, *Techniques for Attainment, Control, and Calibration of Cryogenic Temperatures at Small Single-Crystal Samples under Ultrahigh Vacuum*, Rev. Sci. Instrum. **64**, 3027 (1993).
- [198] B. Kassühlke, *Elektronische Struktur von Adsorbaten und Kondensaten untersucht mit zweidimensionaler Elektronen-Flugzeitspektroskopie*, Dissertation, Technische Universität München, 1998.
- [199] I. Bronstein, K. Semendjajew, G. Musiol, and H. Muehlig, *Taschenbuch der Mathematik*, 5 ed. (Harri Deutsch GmbH, Thun und Frankfurt am Main, 2001).
- [200] B. Kassühlke, *Ein Elektronen-Flugzeitspektrometer für Oberflächenuntersuchungen: Konzeption, Aufbau und erste Anwendungen*, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1994.
- [201] A. Damm, *Untersuchung der Elektronendynamik von Si(111) 7×7 und Entwicklung eines Flugzeitspektrometers für die zeit- und winkelaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2011.
- [202] G. Cerullo and S. D. Silvestri, *Ultrafast optical parametric amplifiers*, Rev. Sci. Instrum. **74**, 1 (2003).
- [203] *The Coherent Model 9450/9850 Optical Parametric Amplifier Operator's Manual*, Coherent, Inc., Santa Clara, USA, 1998.
- [204] W. Dietel, J. J. Fontaine, and J. C. Diels, *Intracavity Pulse-Compression with Glass - a New Method of Generating Pulses Shorter Than 60 Fsec*, Opt. Lett. **8**, 4 (1983).
- [205] R. L. Fork, O. E. Martinez, and J. P. Gordon, *Negative Dispersion Using Pairs of Prisms*, Opt. Lett. **9**, 150 (1984).

- [206] P. Jakob, Persönliche Mitteilung, 2010.
- [207] H. Pfnür, P. Feulner, and D. Menzel, *The influence of adsorbate interactions on kinetics and equilibrium for CO on Ru(001). II. Desorption kinetics and equilibrium*, J. Chem. Phys. **79**, 4613 (1983).
- [208] *Hemispherical Analyser HSA150 Manual*, VSI, Bad Schwalmbach, 1996.
- [209] J. C. M. Diels, J. J. Fontaine, I. C. McMichael, and F. Simoni, *Control and Measurement of Ultrashort Pulse Shapes (in Amplitude and Phase) with Femtosecond Accuracy*, Appl. Optics **24**, 1270 (1985).
- [210] J.-C. Diels and W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena: Fundamental, Techniques, and Applications on a Femtosecond Time Scale* (Academic Press, San Diego, 1996).
- [211] K. Donner, *STM-Untersuchungen zum Wachstum von Platin-Inseln auf nanostrukturierten Graphen/Ruthenium(0001) Oberflächen*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2008.
- [212] K. Donner and P. Jakob, *Structural Properties and Site Specific Interactions of Pt with the Graphene/Ru(0001) Moire Overlayer*, J. Chem. Phys. **131**, 164701 (2009).
- [213] M. Willenbockel, *STM-Untersuchungen an ultradünnen Co-Filmen auf der sauberen und modifizierten Ru(0001)-Einkristalloberfläche*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2010.
- [214] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg, *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, 1979).
- [215] R. G. Musket, W. McLean, C. A. Colmenares, D. M. Makowiecki, and W. J. Siekhaus, *Preparation of Atomically Clean Surfaces of Selected Elements - a Review*, Appl. Surf. Sci. **10**, 143 (1982).
- [216] T. E. Madey, H. A. Engelhardt, and D. Menzel, *Adsorption of Oxygen and Oxidation of Co on Ruthenium (001) Surface*, Surf. Sci. **48**, 304 (1975).
- [217] K. Meinel, H. Wolter, C. Ammer, A. Beckmann, and H. Neddermeyer, *Adsorption Stages of O on Ru(0001) Studied by Means of Scanning Tunnelling Microscopy*, J. Phys.-Condes. Matter **9**, 4611 (1997).
- [218] A. Morgan and G. Somorjai, *Low energy electron diffraction studies of gas adsorption on the platinum (100) single crystal surface*, Surf. Sci. **12**, 405 (1968).

- [219] J. W. May, *Platinum surface LEED rings*, Surf. Sci. **17**, 267 (1969).
- [220] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, and J.-M. Debever, *Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC(0001) : Interface formation through conduction-band electronic structure*, Phys. Rev. B **58**, 16396 (1998).
- [221] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, *Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics*, The Journal of Physical Chemistry B **108**, 19912 (2004).
- [222] T. Seyller, A. Bostwick, K. V. Emtsev, K. Horn, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, J. D. Riley, E. Rotenberg, and F. Speck, *Epitaxial graphene: a new material*, Phys. Status Solidi B **245**, 1436 (2008).
- [223] A. T. N'Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman, and T. Michely, *Two-Dimensional Ir Cluster Lattice on a Graphene Moiré on Ir(111)*, Phys. Rev. Lett. **97**, 215501 (2006).
- [224] J. Coraux, A. T. N'Diaye, M. Engler, C. Busse, D. Wall, N. Buckanie, F.-J. M. zu Heringdorf, R. van Gastel, B. Poelsema, and T. Michely, *Growth of graphene on Ir(111)*, New J. Phys. **11**, 023006 (2009).
- [225] D. Niesner, T. Fauster, J. I. Dadap, N. Zaki, K. R. Knox, P.-C. Yeh, R. Bhandari, R. M. Osgood, M. Petrović, and M. Kralj, *Trapping surface electrons on graphene layers and islands*, Phys. Rev. B **85**, 081402 (2012).
- [226] T. Fujita, W. Kobayashi, and C. Oshima, *Novel structures of carbon layers on a Pt(111) surface*, Surf. Interface Anal. **37**, 120 (2005).
- [227] J. Winterlin and M. L. Bocquet, *Graphene on Metal Surfaces*, Surf. Sci. **603**, 1841 (2009).
- [228] A. T. N'Diaye, J. Coraux, T. N. Plasa, C. Busse, and T. Michely, *Structure of epitaxial graphene on Ir(111)*, New J. Phys. **10**, 043033 (2008).
- [229] B. Borca, F. Calleja, J. J. Hinarejos, A. L. V. de Parga, and R. Miranda, *Reactivity of periodically rippled graphene grown on Ru(0001)*, J. Phys.-Condens. Mat. **21**, 134002 (2009).
- [230] B. Borca, S. Barja, M. Garnica, M. Minniti, A. Politano, J. M. Rodríguez-García, J. J. Hinarejos, D. Farías, A. L. V. de Parga, and R. Miranda, *Electronic and geometric corrugation of periodically rippled, self-nanostructured graphene epitaxially grown on Ru(0001)*, New J. Phys. **12**, 093018 (2010).

- [231] F. J. Himpsel, K. Christmann, P. Heimann, and D. E. Eastman, *Experimental Energy-Band Dispersions and Lifetimes for Ruthenium*, Phys. Rev. B **23**, 2548 (1981).
- [232] H. Ago, T. Kugler, F. Cacialli, W. R. Salaneck, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, and R. H. Friend, *Work Functions and Surface Functional Groups of Multiwall Carbon Nanotubes*, J. Phys. Chem. B **103**, 8116 (1999).
- [233] M. Wolf, A. Hotzel, E. Knoesel, and D. Velic, *Direct and Indirect Excitation Mechanisms in Two-Photon Photoemission Spectroscopy of Cu(111) and Co/Cu(111)*, Phys. Rev. B **59**, 5926 (1999).
- [234] W. Berthold, P. Feulner, and U. Höfer, *Laser-induced desorption of Ar from Cu(100) probed by two-photon photoemission spectroscopy of image-potential states*, Surf. Sci. **548**, L13 (2004).
- [235] T. Niedermayer, H. Schlichting, D. Menzel, S. H. Payne, and H. J. Kreuzer, *Thermal and nonthermal kinetics of helium monolayers on Pt(111)*, Phys. Rev. B **71**, 045427 (Jan 2005).
- [236] D. Menzel, in *Interactions on Metal Surfaces, Topics in Applied Physics*, edited by R. Gomer (Springer Verlag, Berlin, 1975), Vol. 4, p. 101.
- [237] J. Hohlfeld, S. S. Wellershoff, J. Gudde, U. Conrad, V. Jahnke, and E. Matthias, *Electron and Lattice Dynamics Following Optical Excitation of Metals*, Chem. Phys. **251**, 237 (2000).
- [238] U. Höfer, Persönliche Mitteilung, 2012.
- [239] A. Damm, *Präparation und Charakterisierung von langlebigen Bildpotentialzuständen auf edelgasbedeckten Metalloberflächen mit Zweiphotonen-Photoemission*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2007.
- [240] A. G. Borisov, E. V. Chulkov, and P. M. Echenique, *Lifetimes of the Image-State Resonances at Metal Surfaces*, Phys. Rev. B **73**, 073402 (2006).
- [241] H. Ueba and B. Gumhalter, *Theory of Two-Photon Photoemission Spectroscopy of Surfaces*, Prog. Surf. Sci. **82**, 193 (2007).
- [242] N. Armbrust, J. Gütde, P. Jakob, and U. Höfer, *Time-resolved two-photon photoemission of unoccupied electronic states of periodically rippled graphene on Ru(0001)*, Phys. Rev. Lett. **108**, 056801 (2012).
- [243] J. Lehmann, M. Merschdorf, A. Thon, S. Voll, and W. Pfeiffer, *Properties and Dynamics of the Image Potential States on Graphite Investigated by Multiphoton Photoemission Spectroscopy*, Phys. Rev. B **60**, 17037 (1999).

- [244] H. Hövel, B. Grimm, and B. Reihl, *Modification of the Shockley-Type Surface State on Ag(111) by an Adsorbed Xenon Layer*, Surf. Sci. **477**, 43 (2001).
- [245] M. Marks, *Über die Dynamik von Elektronen auf Silber-Einkristalloberflächen, an metall-organischen Grenzschichten und in PTCDA-Monolagen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2012.
- [246] L. Kilian, A. Hauschild, R. Temirov, S. Soubatch, A. Schöll, A. Bendounan, F. Reinert, T. L. Lee, F. S. Tautz, M. Sokolowski, and E. Umbach, *Role of Intermolecular Interactions on the Electronic and Geometric Structure of a Large Pi-Conjugated Molecule Adsorbed on a Metal Surface*, Phys. Rev. Lett. **100**, 136103 (2008).
- [247] M. C. E. Galbraith, Master's thesis, Philipps-Universität Marburg, 2012.
- [248] C. Stadler, S. Hansen, A. Schöll, T. L. Lee, J. Zegenhagen, C. Kumpf, and E. Umbach, *Molecular Distortion of Ntcd a Upon Adsorption on Ag(111): A Normal Incidence X-Ray Standing Wave Study*, New J. Phys. **9**, 1 (2007).
- [249] S. Duhm, S. Hosoumi, I. Salzmann, A. Gerlach, M. Oehzelt, B. Wedl, T. L. Lee, F. Schreiber, N. Koch, N. Ueno, and S. Kera, *Influence of Intramolecular Polar Bonds on Interface Energetics in Perfluoro-Pentacene on Ag(111)*, Phys. Rev. B **81**, 045418 (2010).
- [250] F. J. Himpsel and J. E. Ortega, *Electronic-Structure of Cu(100), Ag(100), Au(100), and Cu₃Au(100) from Inverse Photoemission*, Phys. Rev. B **46**, 9719 (1992).
- [251] O. Bauer, *Die Adsorptionsgeometrie von PTCDA auf der (100)- und der (110)-Oberfläche einkristallinen Silbers: Untersuchungen mithilfe der Absorption im stehenden Röntgenwellenfeld*, Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2007.
- [252] M. C. E. Galbraith *et al.* (unpublished).
- [253] P. M. Echenique, J. Osma, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, and J. M. Pitarke, *Self-Energy and Inelastic Lifetimes of Surface-State Electrons and Holes in Metals*, Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process. **71**, 503 (2000).
- [254] X. Y. Wang, X. J. Shen, R. M. Osgood, R. Haight, and F. J. Himpsel, *Observation of Lateral Superlattice Effects on Stepped Cu(001)*, Phys. Rev. B **53**, 15738 (1996).
- [255] M. Vanin, J. J. Mortensen, A. K. Kelkkanen, J. M. Garcia-Lastra, K. S. Thygesen, and K. W. Jacobsen, *Graphene on metals: A van der Waals density functional study*, Phys. Rev. B **81**, 081408 (2010).

- [256] C. B. Harris, N. H. Ge, R. L. Lingle, J. D. McNeill, and C. M. Wong, *Femto-second Dynamics of Electrons on Surfaces and at Interfaces*, Annu. Rev. Phys. Chem. **48**, 711 (1997).
- [257] J. Güdde, W. Berthold, and U. Höfer, *Dynamics of Electronic Transfer Processes at Metal/Insulator Interfaces*, Chemical Reviews **106**, 4261 (2006).
- [258] J. A. Knapp, F. J. Himpsel, and D. E. Eastman, *Experimental energy band dispersions and lifetimes for valence and conduction bands of copper using angle-resolved photoemission*, Phys. Rev. B **19**, 4952 (1979).
- [259] N. V. Smith, R. L. Benbow, and Z. Hurych, *Photoemission spectra and band structures of d-band metals. VIII. Normal emission from Cu(111)*, Phys. Rev. B **21**, 4331 (1980).
- [260] J. F. Ready, in *Effects of High-Power Laser Radiation*, edited by J. F. Ready (Academic Press New York 0125839502, Orlando, 1971), pp. 68–125, höfer 04/10.
- [261] W. Zinth and H. Körner, *Optik, Quantenphänomene und Aufbau der Atome, Physik : Einführungskurs für Studierende der Naturwissenschaften und Elektrotechnik* (Oldenbourg, München; Wien, 1998).
- [262] *Handbook of Optical Constants of Solids*, edited by E. D. Palik (Academic Press, San Diego, 1998).
- [263] K. Mendelssohn and H. M. Rosenberg, *The Thermal Conductivity of Metals at Low Temperatures I: The Elements of Groups 1, 2 and 3*, P. Phys. Soc. Lond. A **65**, 385 (1952).
- [264] G. Grimvall, *The Electron-Phonon Interaction in Metals, Series of Monograph on Selected Topics in Solid State Physics 16*, 1st ed. (Elsevier North-Holland, Amsterdam, 1981).
- [265] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 12 ed. (R. Oldenbourg Verlag, München, 1999).
- [266] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perelman, *Electron Emission from Metal Surfaces Exposed to Ultrashort Laser Pulses*, Sov. Phys. JETP **39**, 375 (1974).
- [267] H. E. Elsayed-Ali, T. B. Norris, M. A. Pessot, and G. A. Mourou, *Time-Resolved Observation of Electron-Phonon Relaxation in Copper*, Phys. Rev. Lett. **58**, 1212 (1987).
- [268] *American Institute of Physics Handbook*, 3. ed. (McGraw-Hill, New York, 1972).

- [269] M. A. Henell and J. M. Watt, in *Modern Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*, edited by G. Hall and J. M. Watt (Clarendon Press, Oxford, 1976), p. 208 ff.
- [270] L. A. Falkovsky, *Optical properties of graphene*, J. Phys. Conf. Ser. **129**, 012004 (2008).
- [271] L. A. Falkovsky, *Optical properties of graphene and IV-VI semiconductors*, Phys.-Usp. **51**, 887 (2008).
- [272] B. Wang, S. Gunther, J. Wintterlin, and M. L. Bocquet, *Periodicity, Work Function and Reactivity of Graphene on Ru(0001) from First Principles*, New J. Phys. **12**, 043041 (2010).
- [273] R. Höfer, Persönliche Mitteilung, 2012.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Elektron an einem dünnen Heliumfilm auf einem Metallsubstrat	2
1.2	Ein Elektron an der Oberfläche von Graphen/Ru(0001)	4
2.1	Bildpotentialzustände an Helium	8
2.2	Aufenthaltswahrscheinlichkeit der ersten drei Bildpotentialzustände an einer Metalloberfläche	11
2.3	Quantendefekt in Abhängigkeit der energetischen Lage der Bandlücke	12
2.4	Übersicht über die Energien und Lebensdauern der Bildpotentialzustände an Xe, Kr, Ar und Ne/Cu(100)	18
2.5	Schematische Darstellung des 2PPE-Prozesses	24
2.6	Brillouinzone und projizierte Bandstruktur von Cu(111)	31
2.7	Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Oberflächenzustände an Cu(111) .	33
2.8	Phasendiagramm und Barrierenhöhe von ^4He	35
2.9	Geometrische Struktur und Lagenabstände von He/Cu(111)	36
2.10	Brillouinzone und projizierte Bandstruktur von Ru(0001)	37
2.11	Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Oberflächenzustände an Ru(0001) .	38
2.12	Geometrische Struktur von Graphen	39
2.13	Bandstruktur von Graphen	40
2.14	Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Bildpotentialzustände an freistehendem Graphen	42
2.15	$(25 \times 25)/(23 \times 23)$ -Einheitszelle der g/Ru(0001) Moiré-Überstruktur	44
2.16	STS-Spektren von g/Ru(0001)	45
3.1	Aufbau der UHV-Apparatur zur Messung von He/Cu(111)	48
3.2	Aufbau des LHe-Kryostaten	50
3.3	Foto des Experiments an He/Cu(111)	51
3.4	Schematischer Aufbau des Flugzeitspektrometers	53
3.5	Blockschaltbild der Flugzeit-Datenaufnahmeelektronik	54
3.6	Flugzeitspektrum am Beispiel der sauberen Cu(111) Oberfläche . . .	55
3.7	Akzeptanzwinkel der Flugzeit-Geometrie	57
3.8	Akzeptanzwinkel und Parallelimpuls in Abhängigkeit von der kinetischen Energie	58
3.9	Schema des optischen Aufbaus für die 2PPE-Messung an He/Cu(111)	59
3.10	Laserspektren des ZAPES-II-Oszillatorsystems	62

3.11	Aufbau der UHV-Apparatur zur Messung von g/Ru(0001)	65
3.12	Foto der ZAPES II UHV-Kammer	66
3.13	2PPE-Spektrum von Ru(0001) im Bereich der Vakuumkante	68
3.14	Schema des optischen Aufbaus zur Messung von g/Ru(0001)	70
3.15	Laserspektren des ZAPES II Oszillatorsystems	72
3.16	Ru(0001): XPS Spektren der Oberfläche vor und nach der Reinigung	73
3.17	Ru(0001) und g/Ru(0001): LEED-Aufnahmen der Oberflächen	74
3.18	g/Ru(0001): Intensitätsverlauf einer LEED-Aufnahme	76
3.19	g/Ru(0001): XPS-Spektrum	77
4.1	Cu(111) und He/Cu(111): Pseudo-3D-Darstellung der 2PPE-Spektren	80
4.2	Ru(0001): 2PPE-Spektrum	82
4.3	Cu(111): Austrittsarbeitsänderungen durch Adsorption von Edelgasen	84
4.4	Cu(111) und He/Cu(111): 2PPE-Spektren	86
4.5	Cu(111) und He/Cu(111): Zeitabhängige 2PPE-Spektren	89
4.6	Cu(111) und He/Cu(111): 2PPE-Spektren für verschiedene Helium-Hintergrunddrücke	92
4.7	He/Cu(111): Erklärung des Auftretens zweier erster Bildpotentialzustände im 2PPE-Spektrum	93
4.8	Cu(111) und He/Cu(111): Abhängigkeit der energetischen Lage und der Lebensdauer vom Helium-Hintergrunddruck	94
4.9	Cu(111): Reflektivität der Oberfläche für ein einlaufendes Elektron . .	98
4.10	Vergleich der Entkopplung der Bildpotentialzustände durch Edelgas-schichten auf Cu(111) und Cu(100)	103
4.11	Cu(111) und He/Cu(111): Theoretische Wahrscheinlichkeitsdichten der ersten beiden Bildpotentialzustände	106
4.12	Cu(111) und He/Cu(111): Berechnete Spektren der Bildpotentialresonanzen	108
5.1	Ru(0001): 2PPE-Spektren	113
5.2	g/Ru(0001): 2PPE-Spektren für verschiedene Kombinationen von blauen und UV-Laserimpulsen	115
5.3	g/Ru(0001): Anregungs- und Abfrageschema der Zustände	117
5.4	g/Ru(0001): Photonenenergieabhängigkeit der einzelnen Zustände . .	120
5.5	g/Ru(0001): Polarisationsabhängigkeit des 2PPE-Signals	121
5.6	g/Ru(0001): Dispersion der Zustände	123
5.7	g/Ru(0001): Zeitliche Entwicklung des 2PPE-Signals	126
5.8	g/Ru(0001): Zeit aufgelöstes 2PPE-Signal der einzelnen Zustände . . .	128
5.9	Energetische Anhebung des Grenzflächenzustands im Vergleich verschiedener Systeme	131
5.10	Modellpotential für Graphen/Ru(0001)	137

5.11	g/Ru(0001): Wellenfunktionen der ersten beiden Bildpotentialzustände der doppelten Rydberg-Serie	140
5.12	g/Ru(0001): Theoretische Energien der ersten beiden Bildpotentialzustände der doppelten Rydberg-Serie	142
5.13	Ru(0001) und g/Ru(0001): Theoretische Wahrscheinlichkeitsdichten der Bildpotentialzustände	145
5.14	Ru(0001) und g/Ru(0001): Theoretische Wahrscheinlichkeitsdichten der Bildpotentialzustände (vergrößerte Darstellung)	147
A.1	Ru(0001): PES-Spektrum	152
A.2	Cu(111): PES-Spektrum	152
C.1	Cu(111) und Ru(0001): Modellpotential nach Chulkov <i>et al.</i>	161
C.2	Modellpotential für freistehendes Graphen	163
C.3	Wiederholte Spiegelungen der Bildladungen an der Metall- und Graphenoberfläche	167
C.4	Modellpotential für Graphen/Ru(0001)	168

Tabellenverzeichnis

2.1	Parameter der Edelgase auf verschiedenen Substraten	19
4.1	Ru(0001), Cu(111) und He/Cu(111): Austrittsarbeiten	83
4.2	Cu(111) und He/Cu(111): Energien der Oberflächenzustände	88
4.3	Cu(111) und He/Cu(111): Lebensdauern der Bildpotentialzustände	90
4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Experimente an der sauberen und heliumbedeckten Cu(111)-Oberfläche	96
4.5	Übersicht über Energien und Lebensdauern der Bildpotentialzustände an verschiedenen Edelgas/Metall-Systemen	102
5.1	Ru(0001) und g/Ru(0001): Austrittsarbeiten	113
5.2	g/Ru(0001): Energien der Bildpotential- und Grenzflächenzustände relativ zum Fermi-niveau	118
5.3	g/Ru(0001): Effektive Massen der Bildpotential- und Grenzflächenzustände	125
5.4	g/Ru(0001): Lebensdauern der Bildpotential- und Grenzflächenzustände	129
5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der Experimente an der Graphenbedeckten Ru(0001)-Oberfläche	136
5.6	g/Ru(0001): Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse der Energien und Lebensdauern	148
C.1	Parameter der Modellpotentiale der Metalle	162
C.2	Parameter des Modellpotentials für Graphen	165
C.3	Ergebnisse des Modellpotentials für Graphen	165

Liste der Publikationen

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

N. Armbrust, J. GÜdde, P. Jakob, and U. Höfer

Time-Resolved Two-Photon Photoemission of Unoccupied Electronic States of Periodically Rippled Graphene on Ru(0001)

Phys. Rev. Lett. **108** 056801 (2012)

N. Armbrust, J. GÜdde, and U. Höfer

S. Kossler and P. Feulner

Time-Resolved Two-Photon Photoemission Study of Image-Potential States on He Adlayers on Cu(111)

in preparation (2012)

Weitere Veröffentlichungen

M. A. Lipponer, N. Armbrust, M. Dürr, and U. Höfer

Adsorption dynamics of ethylene on Si(001)

J. Chem. Phys. **136**, 144703 (2012)

Beiträge zu internationalen Konferenzen

N. Armbrust, J. GÜdde, U. Höfer, S. Kossler, and P. Feulner

Time-resolved 2PPE Study of Image-Potential States on Helium Adlayers on Cu(111)/Ru(001)

DPG-Spring Meeting of the Division Condensed Matter Physics
(Dresden, Germany, 2011)

N. Armbrust, J. GÜdde, U. Höfer, S. Kossler, and P. Feulner

Investigation of image-potential states on thin He films on Cu(111)/Ru(001) by time-resolved 2PPE

Winterschool on Ultrafast Processes in Condensed Matter
(Reit im Winkl, Germany, 2011)

N. Armbrust, S. Kossler, J. Gdde, U. Höfer, and P. Feulner

Image-Potential States of Helium Adlayers on Cu(111)/Ru(001)

7th International Symposium on Ultrafast Surface Dynamics

(Brijuni Islands, Croatia, 2010)

N. Armbrust, J. Gdde, P. Feulner, and U. Höfer

Influence of Neon Spacer Layers on Image-Potential States on Cu(100)

DPG-Spring Meeting of the Division Condensed Matter Physics

(Regensburg, Germany, 2010)

N. Armbrust, J. Gdde, P. Feulner, and U. Höfer

Decoupling of Image-Potential States on Cu(100) by Ne Adlayers

Materialforschungstag Mittelhessen

(Gießen, Germany, 2009)

N. Armbrust, J. Gdde, U. Höfer, and P. Feulner

Decoupling of Image-Potential States by Ne Adlayers

DPG-Spring Meeting of the Division Condensed Matter Physics

(Dresden, Germany, 2009)

N. Armbrust, J. Gdde, U. Höfer, and P. Feulner

Decoupling of Image-Potential States on Cu(100) by Ne Adlayers

Winterschool on Ultrafast Processes in Condensed Matter

(Reit im Winkl, Germany, 2009)

A. Damm, K. Schubert, N. Armbrust, M. Rohleder, J. Gdde, and U. Höfer

Time-Resolved Two-Photon Photoemission Spectroscopy of Image-Potential States on Cu(111) and Ag(111)

European Graduate College Seminar „Electron-Electron Interactions in Solids“

(Ráckeve, Hungary, 2007)

Wissenschaftlicher Werdegang

- 06/1986 – 06/1999 Schulausbildung:
Gustav-Stresemann Gymnasium, Bad Wildungen
06/1999 Abschluss: Abitur
- 08/1999 – 07/2000 Zivildienst:
Jugend- & Kulturzentrum Spritzenhaus, Bad Wildungen
- 10/2000 – 09/2001 Studium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg
- 10/2001 – 10/2008 Studium der Physik an der Philipps-Universität Marburg
04/2007 – 06/2008 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe Oberflächendynamik:
Betreuer: Prof. Dr. U. Höfer
Thema: Untersuchung der Elektronendynamik in Bildpotentialzuständen an der neonbedeckten Cu(100)-Oberfläche mit zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission
10/2008 Abschluss: Diplom in Physik
- 01/2009 – 03/2011 Kollegiat des europäischen Graduiertenkollegs
Electron-Electron Interactions in Solids (GRK 790/3)
- 10/2008 – 09/2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand in der Arbeitsgruppe Oberflächendynamik:
Betreuer: Prof. Dr. Ulrich Höfer
Thema: Über die Elektronendynamik an helium- und graphenbedeckten Metalloberflächen

Danksagung

Abschließend ist es mir ein wichtiges Anliegen, mich ganz herzlich bei allen Personen zu bedanken, die mich auf dem Weg zu dieser Arbeit unterstützt haben.

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Höfer danken, der mir die Möglichkeit gab, in seiner Arbeitsgruppe unter hervorragenden experimentellen Bedingungen promovieren zu können. Besonders dankbar bin ich dabei für die überaus interessante Aufgabenstellung, das Vertrauen, das er in mich gesetzt hat, diese Aufgabe erfolgreich zu bewältigen, und die fortwährende intensive Betreuung.

Prof. Dr. Peter Feulner und Prof. Dr. Florian Gebhard danke ich für ihr Interesse an meiner Arbeit und ihre Bereitschaft in meiner Prüfungskommission mitzuarbeiten. Prof. Dr. Wolfram Heimbrodts danke ich darüber hinaus für die Erstellung des Zweitgutachtens über meine Dissertationsschrift.

Ein großer Dank gebührt auch allen Kollegen, mit denen ich in den Kooperationen im Rahmen meiner Promotion und darüber hinaus zusammen arbeiten durfte: Speziell seien dabei Dr. Sarah Kossler und Prof. Dr. Peter Feulner von der Technischen Universität München genannt, mit denen zusammen die Experimente an den Heliumfilmen auf Kupfer durchgeführt wurden. Dabei danke ich besonders für die tollen und lehrreichen Messzeiten, ihre Bereitschaft mit der Messapparatur nach Marburg zu kommen und die Einführung in die Experimente am BESSY II in Berlin. Auch danke ich Prof. Dr. Peter Jakob für die Zusammenarbeit bei den Experimenten zu Graphen auf Ruthenium und die vielen interessanten und aufschlussreichen Diskussionen. Des Weiteren möchte ich mich bei Prof. Dr. Michael Dürr und Marcus A. Lipponer für die angenehme und abwechslungsreiche gemeinsame Arbeit an dem Projekt zum Wiederaufbau der Molekularstrahlanlage MOBEX bedanken.

Besonderer Dank gebührt PD Dr. Jens „Flash“ Güdde, dessen Unterstützung sowohl bei praktischen als auch bei theoretischen Fragen – bei vielmehr allen Projekten – mir stets eine große Hilfe war. Darüber hinaus zeigte er immer ein reges Interesse an meiner Arbeit, was meist in langen und fruchtbaren Diskussionen eskalierte.

Auch sollen hier die Personen erwähnt werden, die hinter den Kulissen einen nicht unerheblichen Teil zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben. Dazu zählen die feinmechanischen Werkstätten, die mit großem Interesse und Kooperationsbereitschaft die ausgefallenen Wünsche des Physikers in die Realität umsetzten. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Dr. Matthias Born, Carsten Schindler und die Elektronikwerkstatt EΦMR hervorheben, die mir mit ihrem „guten Händchen“ für die

elektronischen Belange schon das ein oder andere Mal aus der Patsche geholfen haben. Ein großes Lob gilt insbesondere Manfred Preis, der mir bei der technischen Umsetzung im Labor stets mit Rat und Tat zur Seite stand, auch wenn ich den ein oder anderen abgebrochenen Bohrer in seinem Sortiment zu verschulden habe.

Besonders am Herzen liegt es mir, zu erwähnen, wie wichtig es für den wissenschaftlichen Betrieb ist, Teil einer guten Arbeitsgruppe zu sein, in der der Wissens- und Erfahrungsaustausch und die gegenseitige Hilfsbereitschaft untereinander eine große Bereicherung darstellen. Dabei spielt auch die nette kollegiale Atmosphäre der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik eine wesentliche Rolle, die sich nicht nur auf den wissenschaftlichen Alltag beschränkt, sondern darüber hinaus auch auf Tagungen, Ausflügen und in der Freizeit besteht. In diesem Sinne danke ich meinen lieben Kollegen Dr. Andreas Damm, Martin Galbraith, Kristina Klaß, Marcus A. Lipponer, Dr. Manuel B. Marks, K. Gerson Mette, Andreas Namgalies, Johannes Reimann, Marcel Reutzel, Benjamin Schmidt, Dr. Chris Schwalb und Matthias Winter, die mich während meiner Promotionszeit begleitet haben.

Zur Lesbarkeit des vorliegenden Manuskripts haben Hermann Armbrust, Jaana Lena Armbrust, Sina Becker-Gockel, Dr. Manuel B. Marks, Dominique Peipert und PD Dr. Jens Güdde beigetragen, indem sie mir deutlich machen konnten, dass das ein oder andere Komma im Text und auch die Verwendung des Genitivs gelegentlich ganz hilfreich sind.

Abschließen möchte ich damit, mich ganz besonders bei meiner Familie zu bedanken, ohne deren jahrelange Unterstützung, deren Verständnis und den Rückhalt, den sie mir boten, eine solche Arbeit nur schwer möglich gewesen wäre. Ich danke meinen Eltern Brigitte und Hermann Armbrust, die stets mein naturwissenschaftliches Interesse unterstützt haben, und meiner Schwester Jaana Lena. Von tiefstem Herzen möchte ich meiner Lebensgefährtin Dominique für ihre unendliche Geduld mit ihrem „Sheldon“ und ihr Verständnis dafür, mich mit der Naturwissenschaft teilen zu müssen, danken. Ihre bedingungslose Liebe, die sie mir entgegenbringt, gibt mir jeden Tag auf ein Neues Kraft.

VIELEN DANK!